

**КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ В.И.УЛЬЯНОВА-ЛЕНИНА**

Химический институт им. А.М. Бутлерова

Отдел физической химии

**ПРАКТИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ ПО
ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ**

Для студентов биологического факультета

Казань 2008

Манапова Л.З., Зазыбин А.Г., Зиганшин М.А.

Практическое руководство к лабораторным работам по физической и коллоидной химии. Для студентов геологического факультета. - Казань: 2008. 69 с.

Научный редактор проф. Соломонов Б.Н.

© Казанский государственный университет, 2008 г.

© Манапова Л.З., Зазыбин А.Г., Зиганшин М.А. 2008 г.

1. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА.

Ознакомьтесь со следующими теоретическими вопросами:

Скорость химической реакции (средняя, истинная). Графический способ определения средней и истинной скорости реакции. Закон действия масс (основной постулат химической кинетики). Молекулярность реакции. Порядок реакции. Методы определения порядка реакции: метод «проб и ошибок» или «метод подбора уравнений» (аналитический и графический варианты), метод Раковского (по периоду полупревращения), дифференциальный метод Вант-Гоффа. Константа скорости реакции, ее размерность. Вывод кинетических уравнений для необратимых реакций нулевого, первого и второго порядков. Влияние температуры на скорость химической реакции (правило Вант-Гоффа, уравнение Аррениуса). Аналитический и графический способы определения энергии активации. Влияние катализаторов на скорость химической реакции.

Химическая кинетика изучает скорость и механизм протекания химических процессов, а также зависимость их от различных факторов.

1.1. Классификация реакций

В химической кинетике реакции разделяются по следующим признакам:

- 1) по числу частиц, участвующих в элементарном акте реакции (молекулярность);
- 2) по числу фаз, участвующих в реакции. Реакции, протекающие на поверхности или у поверхности раздела фаз, называют гетерогенными. Реакции, протекающие в одной фазе – гомогенными;
- 3) по применимости катализаторов: каталитические, автокаталитические и некаталитические;
- 4) по степени сложности (по механизму протекания): обратимые, необратимые, параллельные, последовательные.

1.2. Скорость химических реакций

Скорость химической реакции определяется изменением количества вещества в единицу времени в единице объема. Она может быть средней:

$$\varpi = \pm \frac{(n_2 - n_1)}{V \cdot (t_2 - t_1)} = \pm \frac{\Delta n}{V \cdot \Delta t} \quad (1)$$

или мгновенной при $\Delta t \rightarrow 0$

$$\omega = \pm \frac{dn}{V \cdot dt}, \quad (2)$$

где n_1, n_2 - число молей вещества в объеме V в моменты времени t_1 и t_2 , соответственно.

При условии постоянства объема выражения (1) и (2) упрощаются:

$$\varpi = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (3)$$

$$\omega = \pm \frac{dC}{dt} \quad (4)$$

и скорость определяется изменением концентрации реагирующего вещества в единицу времени.

Скорость реакции всегда положительна. Однако при протекании реакции во времени концентрации исходных веществ уменьшаются, а продуктов реакции возрастают (рис.1а). В результате соотношение $\Delta C / \Delta t$ и производная dC / dt могут быть положительными или отрицательными в зависимости от того, изучают скорость реакции по изменению концентрации одного из продуктов реакции (знак "+") или одного из исходных веществ (знак "-").

Графический способ определения скорости реакции ϖ или ω показан на рис. 1б. Сама зависимость концентрации от времени называется кинетической кривой.

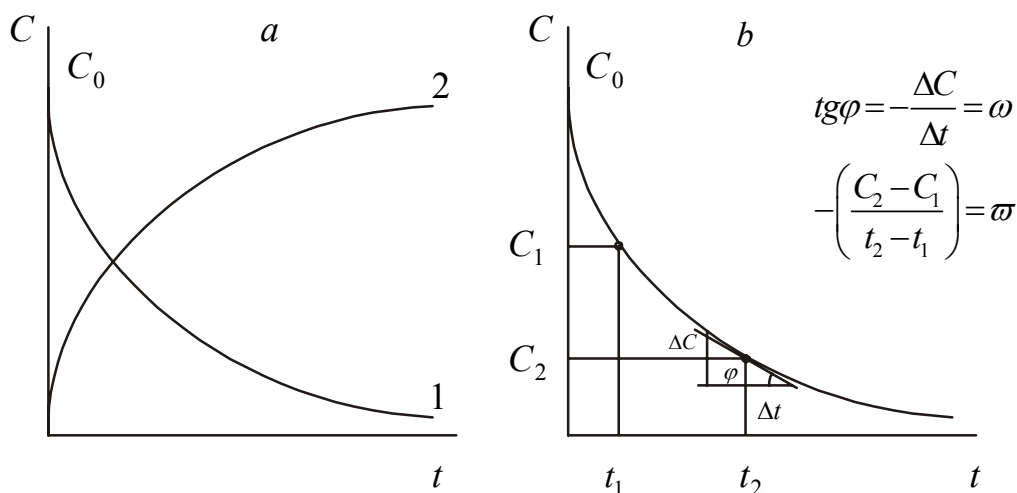


Рис. 1. Кинетические кривые: а - изменение концентрации одного из исходных веществ (1) и одного из продуктов (2) реакции во времени; б - нахождение скорости реакции ϖ и ω по изменению концентрации одного из исходных веществ во времени.

Скорость реакции как производная от концентрации по времени может быть выражена для любого вещества, участвующего в реакции. Например, для реакции, протекающей по уравнению:



где a , b , c и d - стехиометрические коэффициенты, скорость реакции может быть представлена несколькими выражениями:

$$\omega = -\frac{1}{a} \cdot \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{c} \cdot \frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{d} \cdot \frac{dC_D}{dt} \quad (6)$$

В реакции (5) исходные вещества расходуются, а продукты реакции образуются в эквивалентных количествах (соответственно стехиометрическим коэффициентам), поэтому при определении скорости реакции нет необходимости следить за изменением концентрации всех взаимодействующих веществ. Достаточно знать изменение концентрации во времени одного из веществ, участвующих в реакции согласно уравнению (6).

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, а также от присутствия посторонних веществ (например, катализаторов), среды, в которой протекает реакция, давления (для реакций, протекающих в газовой фазе), облучения (фотохимические реакции) и т.д.

Основным законом химической кинетики является постулат, выражающий зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ: скорость реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторые степени (закон действия масс). Так, для реакции (5) скорость может быть записана:

$$\omega = -\frac{dC}{dt} = k \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \quad (7)$$

где dC / dt - производная концентрации по времени для веществ А или В, а C_A и C_B - концентрации А и В в момент времени t , соответственно. Уравнение, связывающее скорость реакции с концентрациями реагирующих веществ, называется кинетическим уравнением.

Коэффициент пропорциональности k в урав. (7) называется константой скорости реакции. Она равняется скорости реакции при единичных концентрациях реагирующих веществ, поэтому ее называют также удельной скоростью реакции. Такой физический смысл константы скорости указывает на то, что величина ее должна зависеть от всех факторов, которые влияют на скорость реакции, за исключением концентрации реагирующего вещества. Числовое значение константы зависит также от выбора единиц измерения времени и концентрации. Размерность определяется тем кинетическим уравнением, по которому производится ее расчет, т.е. зависит от порядка реакции.

Зная константу скорости и порядок реакции, по урав. (7) можно определить скорость реакции при любых концентрациях реагирующих веществ.

Показатели степени при концентрациях в кинетическом уравнении (7) α и β называются порядком реакции по веществу А и В, соответственно (или частными порядками). Сумма частных порядков $\alpha + \beta = m$ называется полным или суммарным порядком реакции.

Для характеристики реакции вводят понятие молекулярность реакции, которое определяется числом частиц, участвующих в одном элементарном акте химических превращений. При этом число молекул образующихся

веществ не имеет значения. В зависимости от этого различают реакции: мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные. Одновременное столкновение более трех частиц маловероятно.

Порядок реакции является чисто эмпирической величиной. Только для элементарной реакции, протекающей в один этап, он равен ее молекулярности, т.к. стехиометрическое уравнение правильно отражает истинный механизм такой реакции.

Протекание реакции сложным путем, в несколько стадий, является одной из причин расхождения между порядком реакции и ее молекулярностью. Другой причиной расхождения может быть значительный избыток одного из реагентов в реакционной смеси. Тогда концентрация этого реагента остается практически постоянной в ходе реакции, а порядок реакции будет меньше, чем определяемый по стехиометрическому уравнению.

Частные порядки α или β урав. (7) могут быть равны 0, 1, 2 и 3 и тогда говорят о нулевом, первом, втором или третьем порядке по данному веществу, соответственно. В общем случае порядок реакции m может быть любой величиной (0, отрицательной, положительной; целочисленной, дробной).

1.2.1. Реакции нулевого порядка. К ним относятся реакции, скорость которых не зависит от концентрации реагирующего вещества. Это встречается, главным образом, среди гетерогенных реакций, протекающих на поверхности или, если концентрация реагирующего вещества поддерживается постоянной. Каталитические реакции также могут нулевого порядка по веществу.

Для реакции нулевого порядка скорость может быть записана уравнением:

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C^0, \text{ или } -\frac{dC}{dt} = k \quad (8)$$

Разделив переменные, после интегрирования получим:

$$\int -dC = \int k \cdot dt \quad -C = k \cdot t + const$$

при $t = 0, \quad C = C_0 \quad \text{и} \quad const = -C_0$

при $t > 0, \quad C = C_t$

тогда $C_0 - C_t = k \cdot t \quad (9) \quad \text{или} \quad k = \frac{C_0 - C_t}{t} \quad (10)$

Из последнего уравнения может быть определена размерность k . Если концентрация C выражена в моль/л, а время в секундах, то константа скорости k будет иметь размерность моль \cdot л $^{-1}\cdot$ с $^{-1}$.

Урав. (10) можно записать как

$$t = \frac{C_0}{k} - \frac{C_t}{k}$$

т.е. график в координатах $C_t - t$ будет линейным, а тангенс угла наклона будет зависеть от k .

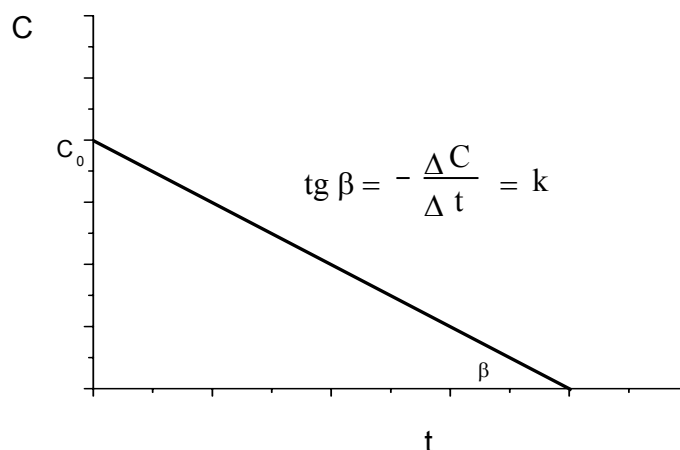


Рис. 2. График зависимости концентрации реагента от времени для реакции нулевого порядка.

Наряду с константой скорости для характеристики химической реакции вводят понятие периода полураспада (полупревращения) $t_{1/2}$, равного промежутку времени, в течение которого прореагирует половина исходного количества вещества. Принимая $C_t = 0,5 \cdot C_0$ из уравнения (10) получим:

$$t_{1/2} = 0,5 \cdot C_0 / k, \quad (11)$$

т.е. для реакций нулевого порядка время полупревращения прямо пропорционально исходной концентрации.

1.2.2. Реакции первого порядка. К ним относятся реакции изомеризации, термического разложения веществ, радиоактивного распада и многие биомолекулярные реакции при условии, что концентрация одного из реагирующих веществ остается постоянной. Для реакции типа $A \rightarrow P$ скорость выражается уравнением

$$\omega = k \cdot C \text{ или } -\frac{dC}{dt} = k \cdot C$$

Разделив переменные $-dC/C = k dt$, после интегрирования получим:

$$-\ln C = k \cdot t + const$$

При $t = 0$, $C = C_0$. Тогда $const = -\ln C_0$

$$\text{и можно записать } k = \frac{1}{t} \cdot \ln(C_0/C_t) \quad (12)$$

Можно выразить концентрацию через убыль вещества за определенный промежуток времени: $C_0 = a$ – исходная концентрация вещества A ; x – убыль вещества за время t ; тогда концентрация вещества A к моменту времени t может быть записана как $(a - x)$ и уравнение (12) можно преобразовать к виду:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a-x} \quad (13)$$

Запишем уравнение (12) в виде:

$$t = \frac{\ln C_0}{k} - \frac{\ln C_t}{k}$$

т.е. график в координатах $\ln C_t - t$ будет линейным; по тангенсу угла наклона этого графика можно оценить k .

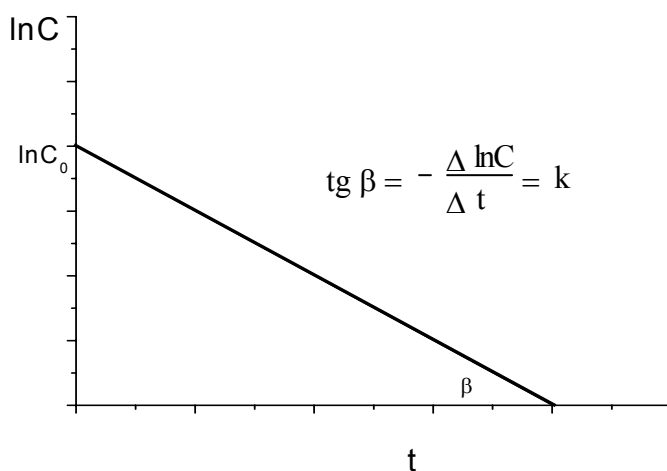


Рис. 3. График зависимости логарифма концентрации от времени для реакции первого порядка.

Размерность константы реакции согласно уравнению (12) время^{-1} , а время полупревращения при $C_t = 0,5 \cdot C_0$:

$$t_{1/2} = \ln 2 / k. \quad (14)$$

Для реакции первого порядка $t_{1/2}$ не зависит от концентрации реагирующего вещества.

1.2.3. Реакции второго порядка. Примером может служить омыление сложного эфира щелочью. Скорости реакций типа $A + B \rightarrow \text{продукты}$ или $2A \rightarrow \text{продукты}$, при условии $C_{A,0} = C_{B,0} = C$ могут быть записаны:

$$\omega = k \cdot C^2 \text{ или } -dC/dt = k \cdot C^2$$

После разделения переменных и интегрирования получается уравнение:

$$1/C = k \cdot t + \text{const}$$

Значение const интегрирования получают при $t = 0$ и $C = C_0$

тогда:

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} \right) \quad (15)$$

Уравнение (15) преобразуем:

$$t = \frac{1}{k C_t} - \frac{1}{k C_0}$$

т.е. график в координатах $1/C_t - t$ будет линейным; по тангенсу угла наклона этого графика можно оценить k .

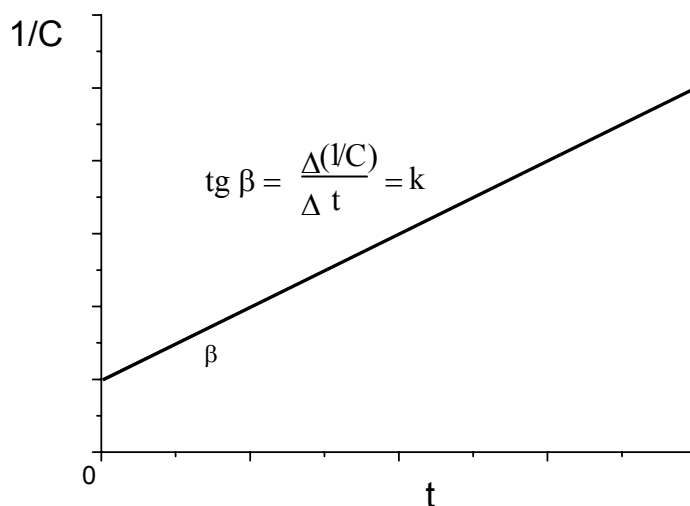


Рис. 4. График зависимости обратной концентрации от времени для реакции второго порядка.

Размерность константы скорости будет концентрация⁻¹•время⁻¹, а период полупревращения:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k C_0} \quad (16)$$

Для реакций второго порядка $t_{1/2}$ обратно пропорционально начальной концентрации вещества.

1.2.4. Реакции третьего порядка. Они могут быть описаны схемой: $A+B+C \rightarrow$ продукты или $2A+B \rightarrow$ продукты, $3A \rightarrow$ продукты и т.д.

При условии $C_{0,A}=C_{0,B}=C_{0,C}=C$ скорость реакции может быть записана: $\omega = k C^3$ или $-dC/dt = k \cdot C^3$. После разделения переменных и интегрирования получим:

$$\frac{1}{2 \cdot C^2} = k \cdot t + const$$

при $t = 0$ и $C = C_0$, $const = 1/2 \cdot C_0^2$

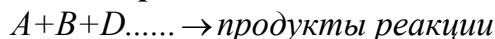
$$k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{C_t^2} - \frac{1}{C_0^2} \right) \quad (17)$$

$k = [\text{концентрация}^{-2} \text{ время}^{-1}]$, а время полупревращения

$$t_{1/2} = \frac{3}{k \cdot C_0^2 \cdot 2} \quad (18)$$

Т.е. для реакций третьего порядка $t_{1/2}$ обратно пропорционально квадрату начальной концентрации.

1.2.5. Реакций n-го порядка



при $C_{0,A}=C_{0,B},.....=C$ скорость реакций равна $-\frac{dC}{dt} = k \cdot C^n$

После разделения переменных и интегрирования получается:

$$k = \frac{1}{t \cdot (n-1)} \left(\frac{1}{C_t^{(n-1)}} - \frac{1}{C_o^{(n-1)}} \right) \quad (19)$$

и если $C_t = C_0 / 2$, то время полупревращения

$$t_{1/2} = \frac{(2^{(n-1)} - 1)}{k(n-1) \cdot C_0^{(n-1)}} \quad (20)$$

Уравнения (19) и (20) не выполняются для реакций первого порядка.

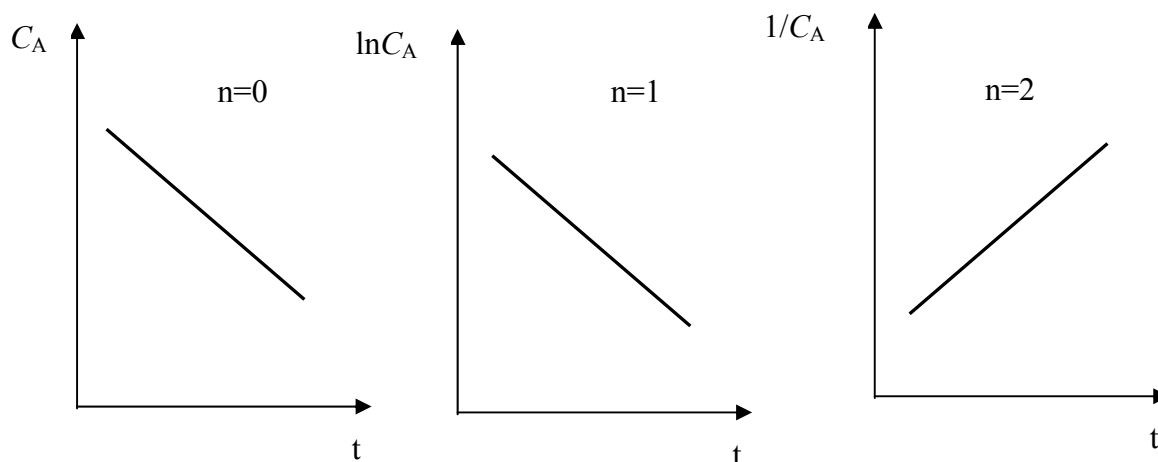
1.3. Методы определения порядка реакции

Для определения порядка реакции необходимо иметь данные об изменении концентрации реагирующих веществ во времени (т.е. иметь кинетическую кривую).

1.3.1. Метод «подбора уравнений» или метод «проб и ошибок»

Аналитический вариант. Полученные данные о зависимости концентрации реагента от времени подставляются в уравнение для расчета константы скорости реакции первого порядка. Если получающиеся константы не зависят от времени, то предположение верно. Если вычисленные константы зависят от времени, то аналогичный расчет последовательно повторяется с использованием кинетических уравнений для второго, третьего или иного порядка.

Графический вариант. Для экспериментально полученной зависимости концентрации реагента А от времени строим графики, соответствующие уравнениям разных порядков:



Выбираем график, на котором получена прямая линия. Порядок определяется по типу графика.

1.3.2. Метод Раковского. В данном методе изучают зависимость периода полупревращения от C_0 . Для реакций первого порядка (урав.14) $t_{1/2}$ не зависит от начальной концентрации вещества.

Для реакции n-го порядка уравнение (20) может быть записано:

$$t_{1/2} = a / C_0^{(n-1)}, \quad (21)$$

где $a = \frac{2^{(n-1)} - 1}{k \cdot (n-1)}$ и после логарифмирования получим

$$\lg t_{1/2} = \lg a - (n-1) \cdot \lg C_0 \quad (22)$$

Зависимость $\lg t_{1/2}$ от $\lg C_0$ представляет прямую линию, тангенс угла наклона которой равен (n-1).

Зависимость $\lg t_{1/2}$ от $\lg C_0$ может быть построена на основании кинетической кривой одного опыта, как показано на рис.5

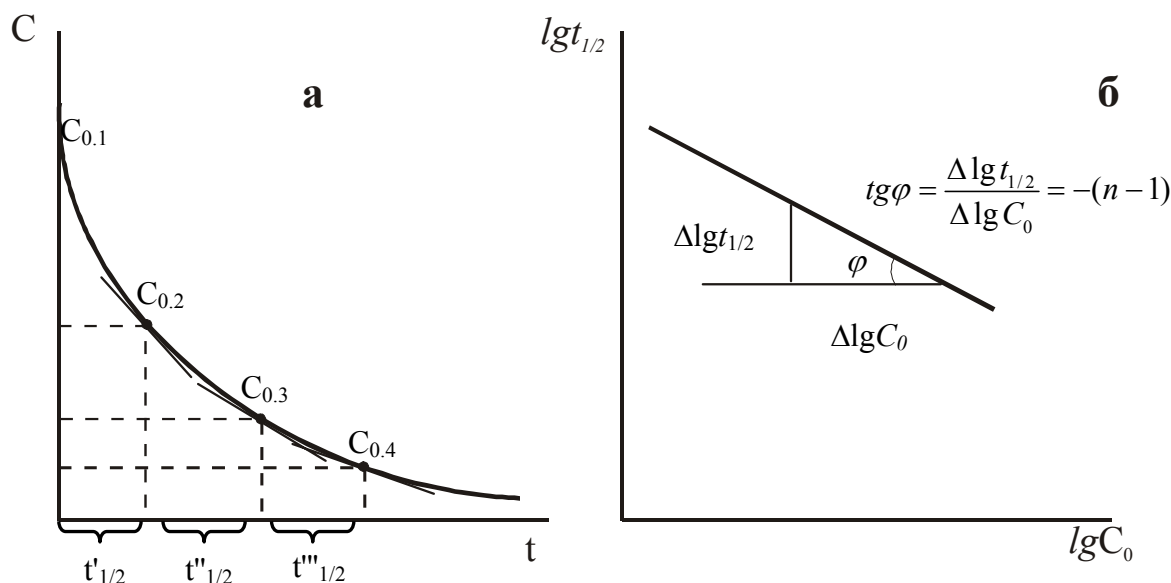


Рис.5. Определение порядка реакции по периоду полупревращения:
 а - определение $t_{1/2,i}$ и $C_{0,i}$ по кинетической кривой,
 б - определение порядка реакции.

1.3.3. **Дифференциальный метод Вант-Гоффа.** Метод основан на использовании уравнения для скорости реакции в дифференциальной форме. Так графический вариант метода Вант-Гоффа основан на использовании уравнения $\omega = k \cdot C^n$, после логарифмирования которого получают:

$$\lg \omega = \lg k + n \cdot \lg C \quad (23)$$

На графике в координатах $\lg \omega - \lg C$ полученная зависимость изображается прямой линией с тангенсом угла наклона к оси $\lg C$, соответствующим порядку реакции ($\operatorname{tg} \varphi = n$). Скорость ω определяется тангенсом угла наклона касательной к кривой $C = f(t)$ относительно оси времени как показано на рис.6.

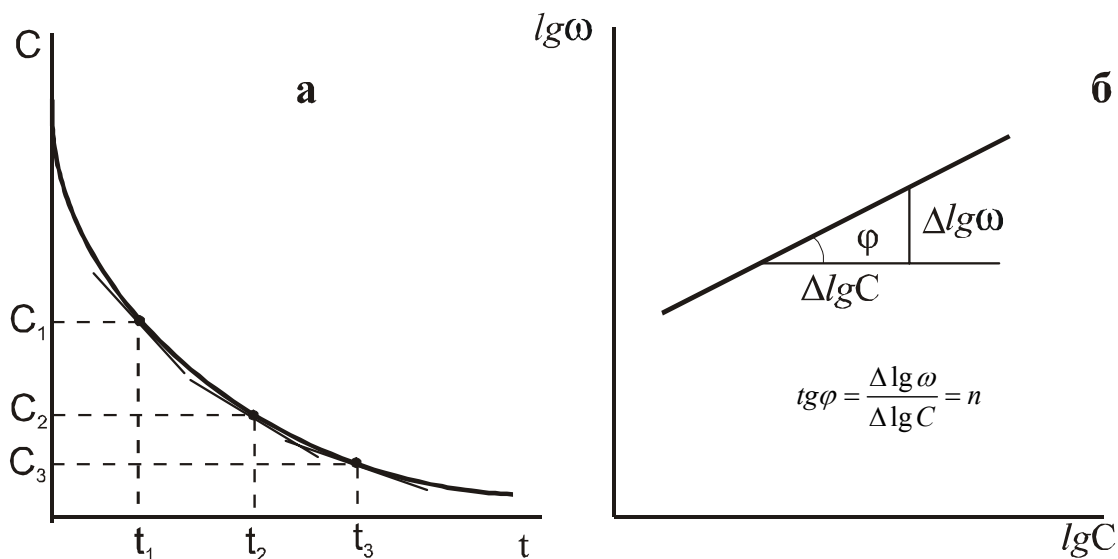


Рис.6. Определение порядка реакции по методу Вант-Гоффа:
а - определение скорости реакции в различные моменты времени,
б - определение порядка реакции.

1.3.4. Метод изолирования Оствальда. Этот метод используется если в реакции участвуют несколько веществ. Так для реакции $A+B+C \rightarrow \text{продукты}$ кинетическое уравнение может быть записано:

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \cdot C_C^\gamma \quad (24)$$

Сначала проводят реакцию с большим избытком веществ В и С (в 10-100 раз больше, чем концентрация А). Тогда уравнение (24) может быть записано:

$$-\frac{dC}{dt} = k' \cdot C_A^\alpha \quad (25)$$

где $k' = k \cdot C_B^\beta \cdot C_C^\gamma$. При таких условиях определяют α одним из изложенных выше методов. Во втором опыте берут в избытке А и С и определяют β и т.д.

1.4. Зависимость скорости реакции от температуры.

При повышении температуры скорость химической реакции, как правило, быстро увеличивается. Для небольшого интервала температур приблизительная оценка влияния температуры на скорость реакции может быть сделана по величине температурного коэффициента $\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T}$, где k_T константа скорости при температуре T , а k_{T+10} – константа скорости при

температуре $T+10$. Средняя величина температурного коэффициента для многих реакций лежит в пределах $2\div 4$ (Правило Вант-Гоффа):

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_1 - T_2}{10}} \quad (26)$$

Более точная зависимость скорости реакции от температуры дается уравнением С.Аррениуса (1889):

$$\ln k = B - \frac{A}{T} \quad (27)$$

где k – константа скорости реакции; A и B – постоянные, характерные для данной реакции. T – температура по абсолютной шкале.

Коэффициенты A и B могут быть вычислены путем решения системы из двух уравнений типа $\ln k = B - \frac{A}{T}$ для двух температур или определены графическим

методом. Если по оси абсцисс отложить обратную температуру $\frac{1}{T}$, а по оси ординат – логарифм константы скорости $\ln k$, то на графике получим прямую, тангенс угла наклона которой равен A , а отрезок, отсекаемый на оси ординат равен B .

Поясним физический смысл констант уравнения Аррениуса согласно теории активных столкновений:

$$A = \frac{E_a}{R} \quad (28)$$

где E_a – энергия активации.

$$B = \ln k_0 \quad (29)$$

Можно сказать, что B – это логарифм числа столкновений за 1 секунду при единичной концентрации реагентов, при их благоприятной для реакции ориентации в пространстве.

Поясним смысл энергии активации. Энергией активации реакции согласно теории соударений называется минимальная энергия (в расчете на 1 моль), которой должны обладать реагирующие частицы, чтобы столкновение между ними привело к взаимодействию. Частицы, энергия которых больше или равна E_a , называются активными. Эта энергия необходима для преодоления энергетического барьера реакции. Столкновение будет эффективным, если суммарная энергия сталкивающихся частиц равна или больше энергии активации E_a , характерной для данной реакции. Для сложной реакции (протекающей в несколько стадий) параметр E_a в уравнении Аррениуса не равен энергии активации лимитирующей стадии, а представляет некоторую функцию энергий активации отдельных стадий или вообще эмпирическую величину.

Самый простой способ определения энергии активации E_a использование уравнения Аррениуса (27) при температурах T_1 и T_2 , что дает:

$$\ln \frac{k_{T2}}{k_{T1}} = \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right) \quad (30)$$

отсюда - возможность расчета E_a по константам скоростей при двух температурах.

Меньшую ошибку в значении E_a получают при построении графической зависимости $\ln k$ от $1/T$, соответствующей уравнению (27), когда известен ряд констант скоростей при различных температурах.

1.5 Влияние катализатора на скорость химической реакции

Катализом называется явление изменения скорости реакции под влиянием присутствующего в системе какого-либо вещества, состояние и количество которого в конце реакции остается неизменным.

Вещество, ускоряющее какую-либо химическую реакцию, но остающееся после реакции в неизменном состоянии и количестве, называется катализатором. Катализатор не влияет на состояние равновесие, а лишь изменяет скорость, с которой это состояние достигается.

Вещества, тормозящие химическую реакцию, называются отрицательными катализаторами или ингибиторами.

Различают катализ гомогенный и гетерогенный. Гомогенным называется катализ, когда катализатор образует одну фазу с реагирующей системой, например горение окиси углерода ускоряется присутствием следов влаги.

Гетерогенным называется катализ, когда катализатор образует обособленную фазу, например, синтез аммиака на металлическом катализаторе.

Действие катализаторов отличается высокой специфичностью. Особенно это относится к катализаторам, действующим в живых организмах – ферментам.

Исследование явления катализа показало, что причиной ускоряющего действия катализаторов является понижение энергии активации процесса (пунктирная линия), рис. 7.

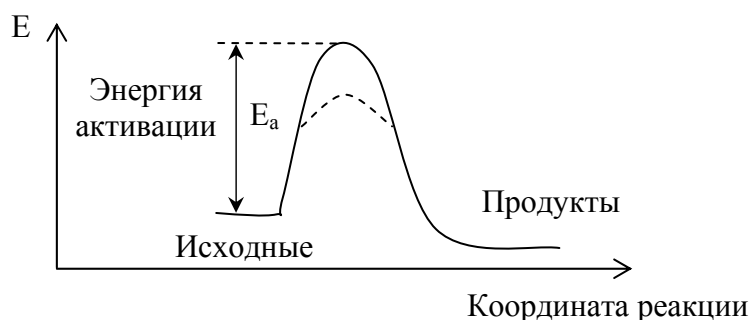


Рис. 7. Схематическое изображение влияние катализатора на величину энергии активации.

В гомогенном катализе это достигается образованием промежуточных нестойких продуктов реагирующих веществ с катализатором и последующим разложением этого комплекса.



В гетерогенном катализе понижение энергии активации происходит при адсорбции реагирующего вещества на поверхности катализатора.

1.6 Измерение скорости реакции (изменение концентрации реагентов во времени).

В ходе химической реакции в системе непрерывно изменяются концентрации реагирующих веществ. Чтобы определить скорость реакции, необходимо знать точную зависимость концентрации одного из участвующих в реакции веществ от времени. Поэтому основной методической задачей кинетики является определение концентрации через определенные промежутки времени. Непрерывность изменения концентрации требует такой методики контроля, при которой в момент измерения концентрация не менялась бы. Это достигается либо возможно быстрым измерением, либо торможением реакции во взятой пробе путем охлаждения или резкого уменьшения концентрации. Химический анализ взятой пробы дает возможность прямого определения концентрации реагирующих веществ. Однако метод отбора пробы (химический) обладает существенными недостатками: 1) само взятие часто является нежелательным вмешательством в наблюдаемый процесс, искажающим результат; 2) известную ошибку вносит несовершенство методов торможения реакции;

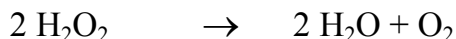
Более удобными являются физические методы. В этом случае измеряется какое-либо физическое свойство реакционной смеси, изменяющееся в ходе реакции. Сюда относятся методы, связанные с измерением изменения давления при газовых реакциях, дилатометрия - измерение изменений объема, различные оптические методы - поляриметрия, рефрактометрия, колориметрия, электрические - кондуктометрия, потенциометрия и полярография.

При использовании физических методов часто измерения можно выполнять в самом реакционном сосуде, так что отпадает необходимость отбора проб и связанные с этим ошибки. Однако физические методы, в отличие от химических, не дают непосредственно абсолютных значений концентрации. Поэтому для полного изучения реакции следует применять не один, а несколько методов.

1.7 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 1. Изучение скорости разложения перекиси водорода газометрическим методом.

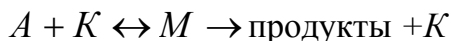
Распад H_2O_2 в водных растворах при обычных температурах идет довольно медленно:



Увеличение скорости происходит под влиянием различных веществ. Гомогенный катализ реализуется, например, в присутствии ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, I^- , WO_4^{2-} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . Реакция гетерогенного катализа идет при добавлении твердых веществ: металлов (Pt , Co , Cu , Ni и др.), оксидов (MnO_2 , Al_2O_3 и др.).

Цель работы - изучение кинетики реакции каталитического распада перекиси водорода в присутствии FeCl_3 .

Катализ разложения H_2O_2 хлорным железом происходит по общей схеме:



где A - перекись водорода, K - катализатор.

Равновесие устанавливается быстро, и скорость определяющей стадией является распад M .

Порядок по концентрации H_2O_2 первый (или близко к первому) и для расчета константы скорости используют урав. (12).

Для измерения скорости разложения применяют газометрический метод, определяя количество разложившейся к данному моменту времени перекиси по объему выделившегося кислорода.

Начальная и текущая концентрации H_2O_2 пропорциональны, соответственно, объемам кислорода, выделившегося к концу реакции V_∞ и разности между V_∞ и текущим объемом кислорода V_t . Тогда урав. (12) для расчета константы скорости реакции будет иметь вид:

$$k = (1/t) \cdot \ln(V_\infty / (V_\infty - V_t)).$$

Выполнение работы

Для изучения скорости разложения перекиси водорода применяют установку, показанную на рис.8, которая позволяет измерять объем выделяющегося кислорода.

В одно колено реактора 1 (рис.8) с помощью пипетки помещают 10 мл 3% раствора перекиси водорода, а во второе - 0.5, 1 или 1.5 мл (по указанию преподавателя) раствора хлорного железа и с помощью пробки 2 соединяют реакционный сосуд с мерной бюреткой.

Перед началом эксперимента проверяют герметичность системы. Для этого приводят давление внутри системы к атмосферному:

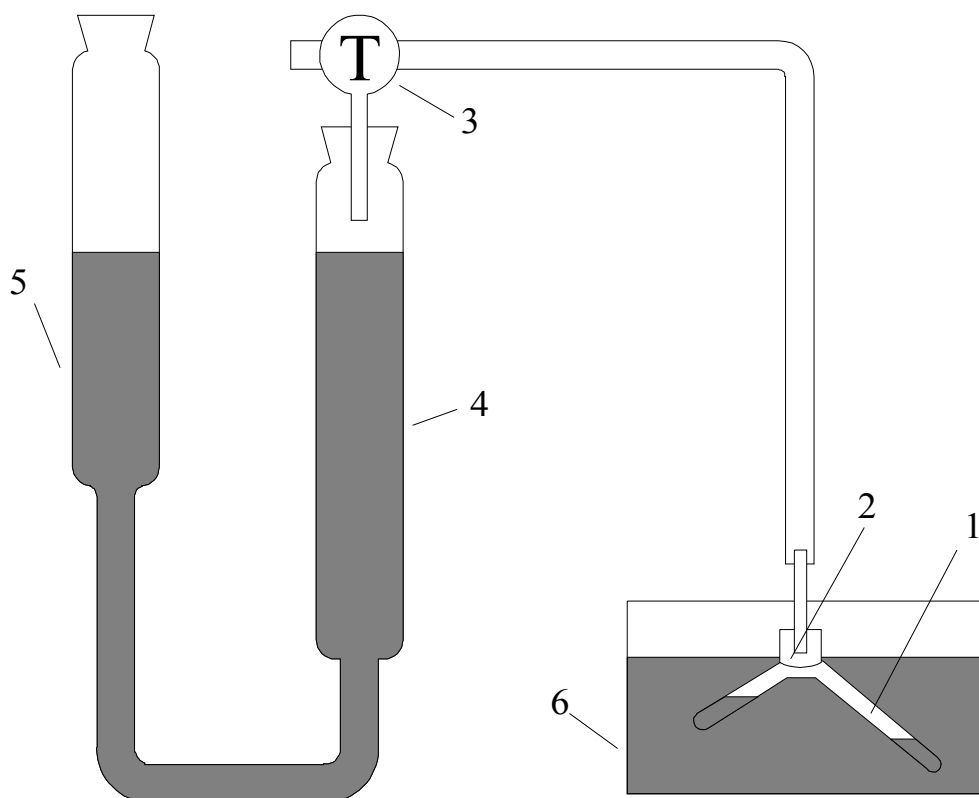


Рис. 8. Схема установки для изучения скорости разложения перекиси водорода:

1 - реакционный сосуд, 2 - пробка, соединяющая реакционный сосуд с мерной бюреткой 4, 3 - трехходовой кран, 5 - уравнильный сосуд, 6 – термостат.

уравняв на произвольной высоте жидкость в бюретке 4 и уравнильном сосуде 5, несколько раз поворачивают кран 3 так, чтобы пространство над жидкостью сообщалось то с реакционным сосудом, то с атмосферой. Соединив бюретку 4 с атмосферой, поднимают уравнильный сосуд 5, чтобы заполнить бюретку жидкостью до нулевой отметки, после чего соединяют бюретку 4 с реактором 1 и опускают сосуд 5 примерно на четверть высоты бюретки. Если обеспечена герметичность, то уровень затворной жидкости в бюретке 4 не должен смещаться в течение 2-3 минут.

После проверки герметичности приступают к выполнению эксперимента. Для этого перекись водорода переливают в колено с катализатором, смесь встряхивают. Время смешения принимают за время начала реакции. Измерения ведут каждую минуту. Уровень жидкости в уравнильном сосуде 5 поддерживают на уровне жидкости в мерной бюретке 4. Измерения заканчивают, если в течение 5-10 мин. объем кислорода не увеличивается.

Если в ходе реакции объем мерной бюретки окажется недостаточным, следует, по возможности быстро, с помощью крана 3 соединить бюретку 4 с

атмосферой. С помощью сосуда 5 установить уровень жидкости в бюретке на нулевой отметке и вновь краном 3 соединить реакционный сосуд 1 с бюреткой 4. Продолжать измерения, прибавляя объем кислорода, выпущенный в атмосферу.

По окончании процесса выделения пузырьков кислорода приступают к определению V_{∞} . Для этого реакционный сосуд 1 помещают в водяную баню с температурой воды 70-80⁰С и выдерживают его при этой температуре до тех пор, пока объем выделившегося кислорода не будет изменяться в течение 5-10 минут. Затем реакционный сосуд охлаждают до комнатной температуры и фиксируют значение V_{∞} .

Результаты измерений и расчеты привести в виде табл.1, предварив ее следующими данными:

Объем перекиси водорода	мл
Катализатор и его объем	мл
Температура опыта	⁰ С
Объем кислорода по окончании реакции V_{∞}	мл

Таблица 1

Выделение O₂ во времени и определение константы скорости разложения H₂O₂

N	$t, \text{ мин.}$	$V_t, \text{ мл}$	$V_{\infty} - V_t$	$\ln(V_{\infty} - V_t)$	$k, \text{ мин}^{-1}$
					$\bar{k} =$

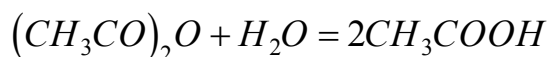
По полученным данным построить график зависимости $\ln(V_{\infty} - V_t) = f(t)$ и определить константу скорости реакции k (урав.(12), рис.3).

Данные первых трех или четырех замеров можно отбросить, т.е. использовать измерения в условиях уже установившегося режима процесса.

Сделать вывод о величинах k , полученных аналитическим и графическим методами.

Работа 2. Изучение скорости реакции гидратации уксусного ангидрида.

Гидролиз уксусного ангидрида протекает по уравнению:



и является бимолекулярной реакцией. Однако в разбавленном водном растворе гидролиз идет как реакция первого порядка и до конца. Молярная концентрация воды в этом случае значительно больше молярной концентрации уксусного ангидрида, поэтому уменьшение концентрации воды

в ходе реакции незначительно и можно принять, что она не изменяется во время реакции. Тогда скорость реакции будет зависеть от концентрации уксусного ангидрида, и она может быть отнесена к реакциям псевдопервого порядка.

Наиболее удобным методом изучения кинетики этой реакции является метод измерения электропроводности, не требующий отбора проб для анализа.

Электрическая проводимость системы со временем значительно возрастает вследствие образования уксусной кислоты.

Пренебрегая неполной и меняющейся с концентрацией диссоциацией уксусной кислоты, можно принять в первом приближении, что увеличение электрической проводимости во времени пропорционально концентрации уксусной кислоты. Это грубое допущение, но при расчете константы скорости происходит компенсация ошибок, и конечный результат получается удовлетворительным. Количество образующейся уксусной кислоты пропорционально количеству взятого уксусного ангидрида.

Если обозначить удельную электропроводность раствора в момент начала реакции χ_0 , в момент времени $t - \chi_t$ и в конце реакции χ_∞ (когда она уже не меняется), тогда начальная концентрация уксусного ангидрида $C_0 = \text{const}(\chi_\infty - \chi_0)$, а концентрация его в момент времени $t - C_t = \text{const}(\chi_\infty - \chi_t)$ и уравнение (12) может быть записано:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{(\chi_\infty - \chi_0)}{(\chi_\infty - \chi_t)}$$

Выполнение работы

Измерения электропроводности проводится с помощью кондуктометра Анион-7020, позволяющего сразу определять величины удельной электропроводности в мСм/см, которые выводятся на цифровое табло.

Внешний вид прибора изображен на рис. 9.

После подготовки кондуктометра к работе в мерную колбу на 25 мл влить 3 мл уксусного ангидрида и довести объем раствора дистиллированной (предварительно термостатированной при температуре, указанной преподавателем) водой до метки.

Приготовленным раствором (после двукратного промывания) заполнить сосуд для измерения электропроводности так, чтобы электроды были полностью погружены в раствор. Время первого измерения принимается за время начала реакции.

Измерение удельной электропроводности проводится тем чаще, чем выше температура опыта (секундомер должен быть включен сразу после смешения ангидрида с водой). Два-три измерения проводятся через 30 с, четыре-пять измерений через 1 мин., два-три измерения через 5 мин., далее

делаются измерения через 10 мин., через 1 час и до установления постоянной величины удельной электропроводности.



Рис.9. Кондуктометр Анион-7020. 1 – цифровое табло; 2 – электроды.

Полученные результаты заносятся в таблицу и приводятся на графиках. На графике строится зависимость $\ln(\chi_{\infty} - \chi_t) - t$ и по тангенсу угла наклона находят константу скорости k .

Таблицу предваряют данными:

Удельная электропроводность в начале реакции, χ_0

Удельная электропроводность в конце реакции, χ_{∞}

Температура опыта

Таблица 2

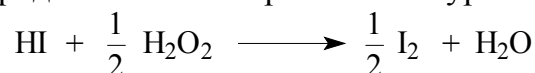
Изменение удельной электропроводности во времени и расчет константы скорости гидролиза уксусного ангидрида.

Время от начала реакции, мин.	χ_t , мСм/см	$(\chi_{\infty} - \chi_t)$	$\ln(\chi_{\infty} - \chi_t)$	k , мин ⁻¹

В выводах сравнить величины k , полученные графическими и аналитическими способами.

Работа 3. Определение константы скорости реакции окисления йодоводородной кислоты пероксидом водорода.

Окисление йодоводородной кислоты протекает по уравнению:

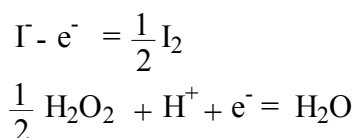


При большом избытке H_2O_2 реакция описывается уравнением кинетики первого порядка. В этом случае константу скорости реакции можно рассчитать по уравнению:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{\text{HI}}^0}{C_{\text{HI}}^t}$$

где C_{HI}^0 – начальная концентрация HI, а C_{HI}^t – концентрация HI в момент времени t .

Электропроводность исходной смеси HI и H_2O_2 обусловлена наличием сильного электролита – HI. По мере протекания реакции электрическая проводимость раствора будет уменьшаться, так как концентрация электролита в растворе убывает:



Поскольку удельная электрическая проводимость χ прямо пропорциональна концентрации электролита (HI):

$$C(\text{HI}) = \frac{\chi \cdot 1000}{\lambda}$$

можно заменить концентрации HI в уравнении (12) для константы скорости на удельные электропроводности:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\chi_0}{\chi_t}$$

где χ_0 – электропроводность раствора в начальный момент времени, а χ_t – электропроводность раствора в момент времени t .

Выполнение работы

Измерения электропроводности проводятся с помощью кондуктометра Анион-7020, позволяющего сразу определять величины электропроводности в мСм/см (см. работу 2).

В мерный цилиндр отобрать пипеткой 0.1 мл 57% раствора йодоводородной кислоты, разбавить водой до 50 мл и затем 10 мл получившегося раствора поместить в мерную колбу на 25 мл.

В мерный цилиндр на 10 мл отобрать пипеткой 0,1 мл 30% раствора перекиси водорода и разбавить водой до 10 мл. Добавить раствор перекиси водорода в мерную колбу к раствору йодоводородной кислоты, тщательно

перемешать. Время смешения принять за начало отсчета. Содержимое мерной колбы перелить в сосуд для измерения электропроводности, поместить в него электроды. Первое значение электропроводности измерить через 1 минуту после смешения растворов. Дальнейшие измерения проводить каждую минуту. Через 15 минут после начала опыта измерения можно прекратить, так как изменение величин электропроводности будут уже незначительными.

По полученным данным построить график в координатах $\ln(\chi_t) - t$, определить графическим путем величину χ_0 . Константу скорости реакции определить расчетным путем и графическим методом. Для этого вычислить k скорости для каждого момента времени (ур. 12), определить ее среднее значение. Затем вычислить k по тангенсу угла наклона прямой $\ln(\chi_t) - t$ к оси t . Полученные и расчетные данные занести в таблицу:

Таблица 3

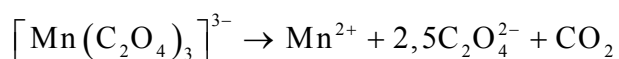
Изменение удельной электропроводности во времени и расчет константы скорости реакции окисления йодоводородной кислоты.

Время от начала реакции, мин	χ_t , мСм/см	$\ln \chi_t$	k , мин ⁻¹

В выводах сравнить величины k , полученные графическим и аналитическим методами.

Работа 4. Фотометрическое изучение скорости разложения комплексного иона триоксалата марганца

Химические реакции, в результате которых происходит изменение цвета, могут быть изучены фотометрическим методом. Одним из примеров таких реакций может служить распад комплексного иона триоксалата марганца, окрашенного в коричневый цвет, до смеси продуктов, которые бесцветны.



Изучаемая реакция является реакцией первого порядка. Константа скорости реакции может быть вычислена по уравнению (12), которое легко преобразовать к виду:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{D_0}{D_t}$$

где D_0 и D_t оптические плотности раствора в начальный момент времени и в момент времени t , оптическая плотность раствора пропорциональна концентрации оксалата марганца.

С помощью фотоэлектрокалориметра КФО измеряют не оптическую плотность, а коэффициент пропускания - τ , который связан с оптической плотностью уравнением:

$$D = -\lg \tau.$$

Выполнение работы

Перед началом работы необходимо ознакомиться с паспортом на фотоэлектрокалориметр КФО.

До включения прибора в сеть необходимо установить минимальную чувствительность его. Для этого ручку "УСТАНОВКА 100" вращать против часовой стрелки до упора. Проверить нулевое положение стрелки измерительного прибора и при необходимости выставить ее на нуль корректором.

Включить прибор в сеть. Измерения могут проводиться через 15 мин. после включения прибора.

Измерение коэффициента пропускания τ производится следующим образом:

- 1) при открытой крышке кюветного отделения рукояткой "УСТАНОВКА НУЛЯ" устанавливается ноль на шкале микроамперметра,
- 2) в кюветное отделение помещается кювета с дистиллированной водой, и оно закрывается крышкой,
- 3) закрыв кюветное отделение, ручкой "УСТАНОВКА 100" выставить стрелку измерительного прибора на 100,
- 4) ручкой "КЮВЕТЫ" сменить кювету с дистиллированной водой на такую же кювету с реакционной смесью и снимать показания прибора во времени N_t . Коэффициент пропускания $\tau = N_t/100$. Измерения проводят через 1, 2, 4, 6, 10 минут и прекращать при N_t более 80.

Реакционную смесь готовят в следующей последовательности: в фарфоровый стакан емкостью 20 мл наливают 1 мл 0.1М $MnSO_4$, 7 мл 0.1М $H_2C_2O_4$ и 2 мл 0.1Н $KMnO_4$, одновременно включают секундомер (началом отсчета времени является момент смешения). Этой реакционной смесью заполняют кювету, которую помещают в кюветное отделение КФО.

Результаты измерений и расчеты представляют в таблице и на графике.

Построить график $\ln D_t - t$ и определить константу скорости реакции k .

Таблица 4

Изменение коэффициента пропускания во времени и расчет константы скорости реакции разложения оксалата марганца.

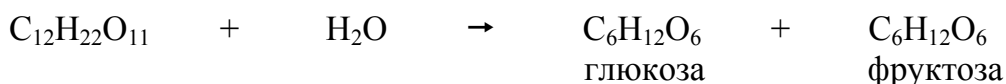
$t = \quad ^\circ C$

Время от начала реакции	N_t	$\tau = N_t/100$	$D = -\ln \tau$	$\ln D_t$	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{D_0}{D_t}$
		\bar{k}			

В выводах сравнить \bar{k} и k , полученную графическим способом.

Работа 5. Изучение скорости инверсии тростникового сахара.

Процесс инверсии тростникового сахара является гидролитическим расщеплением сахарозы (биозы) в водном растворе в присутствии кислот на две монозы – глюкозу и фруктозу:



Эта реакция практически необратима и по своему механизму является бимолекулярной. Следовательно, константа скорости ее могла бы быть рассчитана по уравнению реакции II порядка. Поскольку молекулярный вес сахара ($M = 344$) во много раз больше молекулярного веса воды ($M = 18$), то изменение концентрации воды в процессе реакции будет существенно меньшим по сравнению с изменением концентрации сахара. Поэтому концентрацию воды можно считать постоянной и ввести ее в величину константы K' :

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot C_{\text{сах}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}; \quad K' = K \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}; \quad -\frac{dc}{dt} = k' \cdot C_{\text{сах}}$$

т.е. эта реакция протекает как реакция первого порядка. И константа может быть рассчитана по уравнению (12).

Реакция гидролиза сахара в водном растворе практически не идет. Ее катализируют ионами водорода, добавляя к раствору сахара небольшое количество кислоты. При этом скорость реакции оказывается пропорциональной концентрации ионов водорода.

Тростниковый сахар, глюкоза и фруктоза оптически активны, поэтому удобно определять изменение концентрации в процессе реакции по изменению оптической активности раствора. Оптическая активность характеризуется удельным вращением $[\alpha]$, равным углу вращения плоскости поляризации при прохождении луча через раствор с толщиной слоя 1 дм и концентрацией 1 г/мл при 20°C.

Зная угол вращения, концентрацию и толщину слоя раствора, легко найти $[\alpha]$. Знаки “+” и “-” отвечают правому и левому вращению, соответственно. Тростниковый сахар вращает плоскость поляризации вправо ($[\alpha] = +66.55^\circ$), а смесь продуктов реакции – влево ($[\alpha]$ глюкозы $+52.5^\circ$, фруктозы -91.9°). В течение реакции правое вращение падает до нуля, а затем вращение становится отрицательным, т.к. угол вращения смеси представляет собой алгебраическую сумму углов вращения составляющих веществ. Абсолютная величина отрицательного угла возрастает, приближаясь к предельному значению α_∞ , отвечающему окончанию реакции. Угол вращения плоскости поляризации α прямо пропорционален толщине слоя l и концентрации активного вещества C , т.е. $\alpha = [\alpha] \cdot l \cdot c$. Зная угол вращения, удельное

вращение и толщину слоя раствора, вычисляют концентрацию оптического изомера:

$$c = \frac{\alpha}{[\alpha] \cdot l}, \quad (31)$$

в уравнении (13) a и x можно выразить через α :

$$a = \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{[\alpha] \cdot l}; \quad x = \frac{\alpha_0 - \alpha_t}{[\alpha] \cdot l},$$

где α_0 - угол вращения в момент начала реакции, α_t - угол вращения в момент времени t , α_∞ - угол вращения ко времени окончания реакции.

Заменяя a и x в уравнении (13), получим:

$$K_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \quad (32)$$

Для измерения угла вращения плоскости поляризации света пользуются измерителем концентрации глюкозы ИГП-01. Общий вид прибора представлен на рис. 10.

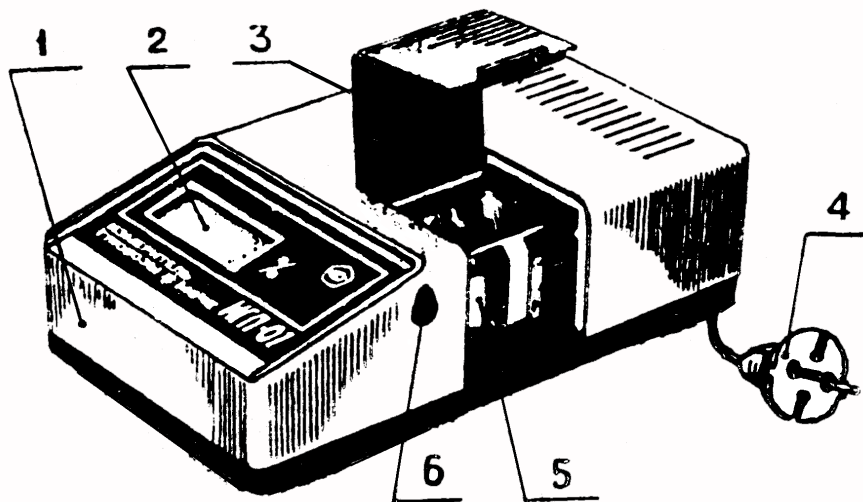


Рис.10. Измеритель концентрации глюкозы ИГП-01. 1 – корпус; 2 – цифровое табло; 3 – крышка; 4 – электрошнур; 5 – кювета; 6 – винт "УСТ 0.00".

Выполнение работы

Включить термостат и установить температуру, указанную преподавателем. Приготовить 20% раствор сахара, для этого на технических весах взвесить 5 г сахара, поместить в мерную колбу объемом 25 мл, добавить воды до метки.

В течение 15-20 мин. растворы сахара и кислоты (HCl – катализатор) раздельно термостатируются.

Далее отобрать пипеткой 10 мл раствора сахара и смешать с заданным объемом кислоты (4Н HCl или 6Н HCl). Тщательно перемешать, отметив момент сливания растворов по часам, и залить в кювету измерительного прибора. Значения угла вращения плоскости поляризации реакционной смеси в кювете фиксируют на цифровом табло прибора.

Показания α_t записывают тем чаще, чем больше концентрация катализатора и температура опыта. По 2-3 измерения: сначала через 3 мин. затем 3-5 отсчета через 5 мин. 1-3 отсчета через 10 мин. и т.д. Измерения проводят в течение 1 часа.

Для определения α_∞ порцию реакционной смеси заранее нагреть 30-40 мин. при 40-50⁰С в термостате, затем охладить до температуры опыта и провести измерение.

Для определения энергии активации E реакции необходимо провести опыт при разных температурах, заданных преподавателем.

Рассчитать E по уравнению (30) и графическим способом при построении зависимости $\ln k$ от $1/T$.

Результаты измерений занести в таблицу.

Таблица 5

Изменение угла вращения плоскости поляризации света и расчет константы скорости реакции инверсии тростникового сахара.

Время от начала реакции, мин	α_t	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$K, \text{мин}^{-1}$

Построить график зависимости $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = f(t)$, экстраполяцией полученной линии до $t=0$ находят $\ln(\alpha_0 - \alpha_\infty)$.

Рассчитать константы скорости разложения сахарозы.

Определить энергию активации реакции.

3. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Ознакомьтесь со следующими теоретическими вопросами:

Проводники первого и второго рода. Растворы электролитов. Сильные и слабые электролиты, примеры. Степень электролитической диссоциации α . Электропроводность (удельная и эквивалентная). Зависимость удельной и эквивалентной электропроводности от концентрации электролита. Зависимость электропроводности от концентрации и подвижности ионов. Подвижность ионов гидроксония и гидроксила. Влияние температуры на электропроводность. Применение метода электропроводности для аналитических определений (кондуктометрия).

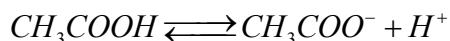
Основные положения теории электролитов Аррениуса, степень диссоциации, константа диссоциации, недостатки теории.

Вещества, которые образуют растворы или расплавы с ионной проводимостью электрического тока, называют **электролитами**.

Для электролитов характерно, что их растворы проводят электрический ток, но в меньшей степени, чем металлы. Кроме того, при прохождении электрического тока через раствор электролита происходят химические превращения (электролиз).

В основе теории электролитов Аррениуса (теории электролитической диссоциации) лежат три постулата:

- 1) При растворении в воде молекулы электролитов распадаются на положительные и отрицательные ионы.
- 2) Процесс диссоциации является обратимым, т.е. в растворе существует динамическое равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами, например:



С разбавлением раствора равновесие сдвигается вправо.

- 3) Сумма положительных электрических зарядов катионов равна сумме отрицательных зарядов анионов.

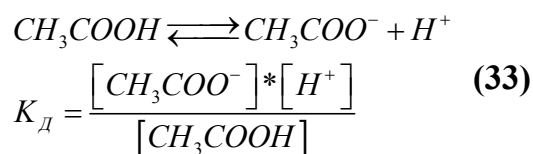
Кроме того, предполагается, что силы взаимодействия между ионами отсутствуют, и растворы электролитов ведут себя подобно идеальным газовым системам. Это положение в теории Аррениуса прямо не отражено, но оно лежит в основе всех ее количественных характеристик.

Диссоциация молекул на ионы происходит частично и характеризуется степенью диссоциации α .

Степень диссоциации – это отношение числа распавшихся молекул к общему числу молекул, введенных в раствор.

Степень диссоциации меняется от нуля (нет диссоциации) до единицы (полная диссоциация). Степень диссоциации зависит от природы растворенного вещества и растворителя, а также от концентрации раствора и температуры.

Равновесие диссоциации электролита характеризуется константой диссоциации K_d урав. (33). Например, для реакции:



Электролитическая теория Аррениуса не объясняла механизм диссоциации, не давала ответа на вопрос почему такие прочные соединения как Na_2SO_4 , KCl в растворе распадаются на ионы. Кроме того, эта теория в ее исходном виде оказалась приемлема только для разбавленных растворов электролитов с низкой степенью диссоциации.

Механизм образования растворов электролитов.

Рассмотрим механизм электролитической диссоциации на примере раствора хлорида натрия $NaCl$ - вещества, имеющего ионную кристаллическую решетку, в воде – растворителе, способном к образованию прочных комплексов – гидратов с отдельными ионами.

При контакте ионного кристалла с водой, молекула которой полярна, возникающее взаимодействие ионов с молекулами воды и энергия теплового движения оказываются сильнее межионных сил кристаллической решетки. В результате кристаллическая решетка разрушается и в раствор переходят гидратированные ионы.

При этом ион-ионное взаимодействие кристаллической решетки заменяется на взаимодействие ионов с нейтральными молекулами воды. Ионы металлов обычно связывают 4 или 6 молекул воды в комплексы, где так называемое «координационное» взаимодействие близко по энергии к слабым ковалентным связям.

При высоких температурах диссоциация электролитов может происходить и без воды. Например, многие соли при плавлении образуют электропроводные расплавы.

Классификация растворов электролитов по степени диссоциации.

Существует три типа электролитов с точки зрения диссоциации:

Слабые – электролиты, степень диссоциации которых меньше 2 % при концентрации 1 моль/л.

Средние – электролиты, степень диссоциации которых меньше 30 %, но больше 2 %.

Сильные – электролиты, степень диссоциации которых больше 30 %.

Разбавленные растворы слабых электролитов близки по свойствам к идеальным растворам. Равновесие в таких растворах определяется константой диссоциации, которая может быть выражена через степень диссоциации:

$$K_d = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \quad (34)$$

В случае растворов сильных электролитов урав. (34) неприемлемо из-за сильного отклонения свойств таких растворов от свойств идеальных систем, в этом случае говорят о кажущейся степени диссоциации.

Распределение ионов в растворе электролита, ионная атмосфера.

Согласно электростатической теории Дебая-Хюккеля (1923) противоположно заряженные ионы притягиваются, а одноименно заряженные отталкиваются. В результате в растворе происходит образование так называемой ионной атмосферы. Это шаровая сфера, состоящая из ионов, и, окружающая центральный ион, имеющий противоположный заряд. Соответственно, каждый ион из этой сферы тоже окружен своей ионной атмосферой, состоящей тоже из ионов противоположного знака. Ионные атмосферы различных ионов пересекаются между собой. Тепловое движение ионов в растворе приводит к тому, что они непрерывно обмениваются местами с ионами других ионных атмосфер, рис. 11.

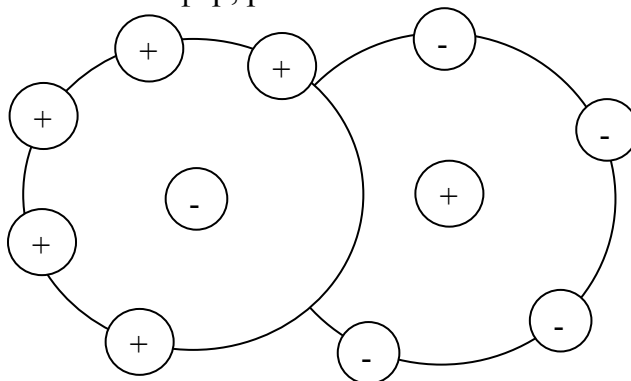


Рис. 11. Схематическое изображение проекции на плоскость ионных атмосфер, образованных противоionsами.

Активность и коэффициент активности, произведение активностей ионов и растворимость.

Как ранее было сказано для растворов сильных электролитов можно пользоваться только понятием “кажущейся” степени диссоциации. Тогда наблюдаемые отклонения от закона действия масс, которыми вызвано непостоянство константы диссоциации при разведении, могут быть компенсированы применением таких значений эффективных концентраций, при подстановке которых в выражение константы диссоциации возможно применять закон действия масс к растворам сильных электролитов. Такая эффективная концентрация называется активностью.

Активность пропорциональна концентрации

$$a = \gamma C \quad (35)$$

Коэффициент пропорциональности γ называется коэффициентом активности. Коэффициент активности является мерой отличия свойств растворов электролитов (и вообще реальных систем) от свойств идеальных систем. Термодинамическая константа диссоциации имеет вид

$$K_d = \frac{a_+ a_-}{a} \quad (36)$$

где символами a помечены активности ионов и самого электролита в недиссоциированной форме.

Электропроводность растворов электролитов. Удельная и эквивалентная электропроводность, связь между ними.

Электропроводность растворов электролитов зависит от скорости движения ионов в электрическом поле, создаваемом в растворе. Сила тока I , проходящего через раствор, к которому приложена разность потенциалов U , определяется законом Ома:

$$I = \frac{U}{R} \quad (37)$$

Сопротивление R зависит от длины l и поперечного сечения проводника S :

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (38)$$

где ρ - удельное сопротивление проводника длиной $l = 1$ см, и поперечным сечением $S = 1$ см². Закон Ома для электролитов удобнее выражать через удельную электропроводность, равную обратной величине удельного сопротивления $\chi = \frac{1}{\rho}$, плотность тока, определяемой силой тока, проходящей

через 1 см² поперечного сечения $i = \frac{I}{S}$, напряженность электрического поля,

которая равна падению потенциала на единицу длины проводника $E = \frac{V}{L}$.

Тогда $i = \chi E$. При напряженности электрического поля $E = 1$ В/см удельная электропроводность равна плотности тока $\chi = i$.

Удельная электропроводность определяется количеством электричества, проходящего за 1 сек через 1 см² поперечного сечения проводника длиной 1 см, при напряженности поля 1 В/см.

$$\chi = \frac{i}{E} = \frac{I}{SV} = \frac{l}{SR} = [Om^{-1}cm^{-1}] \quad (39)$$

Удельная электропроводность зависит от числа ионов в единице объема (концентрации), скорости их перемещения и переносимого каждым ионом заряда. Эта зависимость выражается уравнением:

$$\chi = \alpha * C * F(U_{K^+} + U_{A^-}) \quad (40)$$

где α - степень диссоциации; C – концентрация; F – число Фарадея (это количество электричества необходимое для выделения на электроде 1 г-эквивалента вещества); U_{K^+} и U_{A^-} - абсолютные скорости перемещения ионов. Кольрауш показал, что при постоянной температуре и вязкости раствора разные ионы движутся с определенными скоростями, и эта скорость не зависит от скорости перемещения других ионов. Абсолютная скорость перемещения ионов есть путь, пройденный ионом за 1 сек при градиенте напряжения 1 В/см.

Зависимость удельной электропроводности от концентрации можно представить графически (рис. 12).

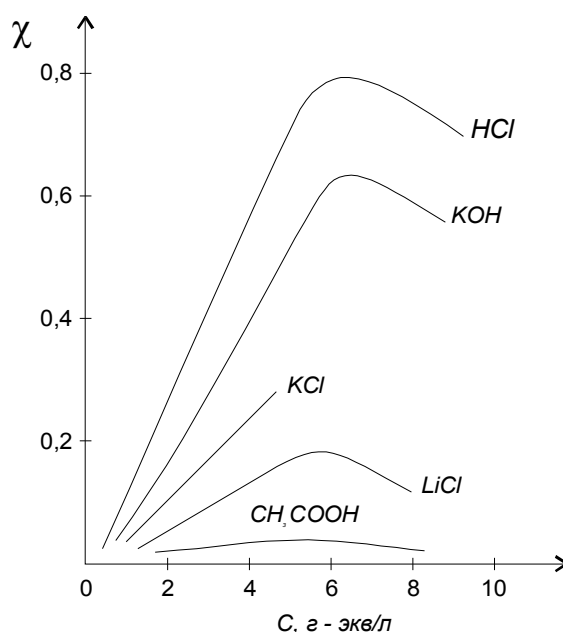


Рис. 12. Зависимость удельной электропроводности (χ) от концентрации (C).

Поскольку передача электричества через раствор осуществляется движением ионов, то по мере увеличения концентрации удельная электропроводность растет. Однако при достижении достаточно большой концентрации χ падает вследствие уменьшения степени диссоциации в случае слабых электролитов или уменьшения подвижности ионов в случае сильных электролитов.

Часто проводимость электролитов характеризуют эквивалентной электропроводностью. Она определяется отношением удельной электропроводности к концентрации C , выраженной в грамм-эквивалентах в 1 мл.

$$\lambda = \frac{\chi}{C} \quad (41)$$

Т.е. эквивалентная электропроводность есть электропроводность столба раствора длиной 1 см и с такой площадью поперечного сечения, что в межэлектродном пространстве помещается объем жидкости, содержащий 1 г-эквивалент растворенного вещества.

Эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении раствора. Подвижность ионов, закон Кольрауша.

Эквивалентная электропроводность (как у сильных, так и у слабых электролитов) возрастает с увеличением разбавления (т.е. с уменьшением концентрации раствора) и достигает некоторого предельного значения. Указанное предельное значение эквивалентной электропроводности называется эквивалентная электропроводностью при бесконечном разбавлении λ_0 .

Зависимость эквивалентной электропроводности от разведения раствора можно представить графически (рис.13).

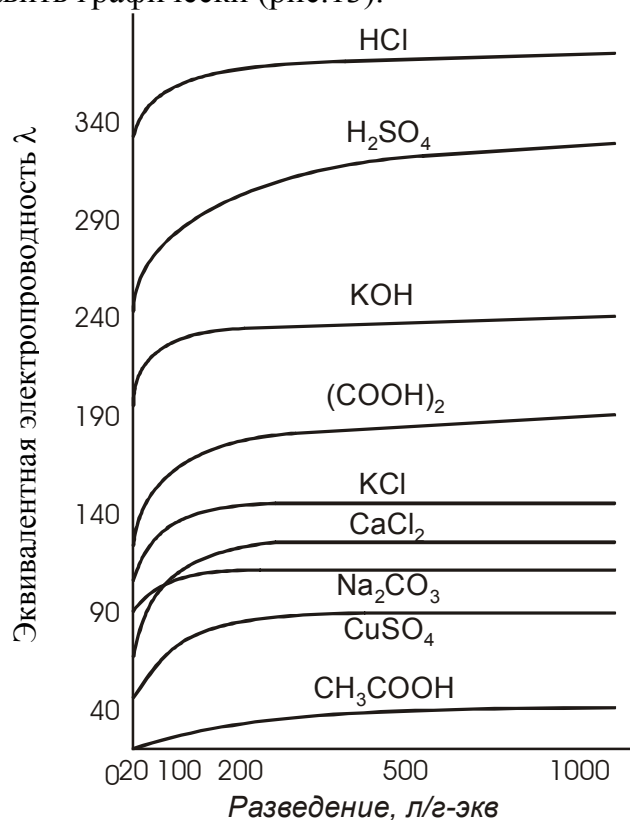


Рис.13. Зависимость эквивалентной электропроводности некоторых электролитов от разведения.

Для разбавленных растворов (до $\sim 0,01$ н) сильных электролитов зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации может быть описана формулой Кольрауша

$$\lambda = \lambda_0 - a\sqrt{C} \quad (42)$$

где a – постоянная величина, зависящая от природы электролита.

Для слабых электролитов не наблюдается прямолинейной зависимости λ от \sqrt{C} , поэтому опыт показывает, что для них нельзя определить λ_0 посредством экстраполяции опытных данных для эквивалентной электропроводности.

Для определения величины λ_0 слабых электролитов пользуются расчетным методом, основанным на законе Кольрауша. Сущность последнего заключается в том, что подвижность ионов данного типа в бесконечно разбавленном растворе не зависит от природы других ионов, присутствующих в растворе. Это позволяет рассчитать λ_0 слабого электролита суммированием значений подвижностей соответствующих ионов при бесконечном разбавлении.

$$\lambda_0 = l_+ + l_- \quad (43)$$

где l_+, l_- – подвижности ионов. Их значения можно найти в справочниках.

Электропроводность электролитов существенно зависит от температуры. С повышением температуры электропроводность растворов возрастает вследствие увеличения скорости движения ионов (уменьшения вязкости среды), следуя линейной зависимости

$$\lambda_t = \lambda_{18}(1 + a(t - 18)) \quad (44)$$

где λ_t и λ_{18} – электропроводность при температуре t и 18°C , соответственно, a – температурный коэффициент электропроводности. Увеличение температуры на один градус приводит к возрастанию эквивалентной электропроводности на 2-2,5%.

Кондуктометрическое титрование, примеры титрования сильных и слабых кислот.

Для определения концентрации сильных и слабых кислот часто применяют кондуктометрическое титрование - определение концентрации электролита в растворе путем измерения электропроводности при титровании. Метод кондуктометрического титрования основан на том, что ионы, содержащиеся в прибавляемом растворе, соединяются с теми или другими ионами из находящегося в титруемом растворе, образуя молекулы слабо диссоциирующего соединения, например, $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$. В получаемом же растворе взамен удаленных ионов будут появляться другие ионы в эквивалентном количестве. При различии в подвижностях ионов такая замена приводит к изменению электропроводности раствора. Это отражается на графике зависимости электропроводности от концентрации добавленного электролита, рис. 14.



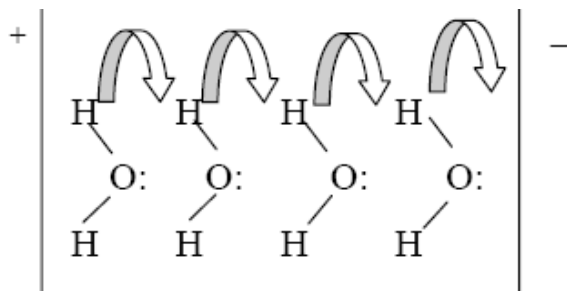
Рис. 14. График зависимости электропроводности от концентрации добавленного электролита.

Допустим в растворе находился NaOH, а в качестве титранта использовали HCl, тогда в начальный момент времени $\lambda_0(\text{NaOH}) = 43.5 + 174 = 217.5$. Это сумма подвижностей ионов Na^+ и OH^- . В момент полной нейтрализации щелочи кислотой в растворе остались только ионы Na^+ и Cl^- . При этом $\lambda_0 = 43.5 + 65.5 = 109$. Следовательно при добавлении кислоты электропроводность раствора уменьшалась от 217.5 до 109. При дальнейшем прибавлении кислоты в растворе дополнительно появились ионы H^+ , обладающие высокой подвижностью (315), что и наблюдается в виде увеличения электропроводности раствора.

Аномальная подвижность протона и гидроксильных ионов.

Здесь необходимо более подробно остановиться на особенностях воды как электролита. Для протонов, которые образуются при ее диссоциации, была

найдена значительно большая подвижность, чем можно было ожидать. Объяснением такого аномального поведения протонов стал эстафетный механизм их передачи. Согласно этому механизму, под действием электрического поля протон передается к соседней молекуле воды, затем от воды отщепляется другой протон, который продолжает «движение» до ближайшей молекулы воды, и так далее пока очередной протон не достигнет анода. Считают, что аналогичный эстафетный механизм имеет место и при движении гидроксил-анионов.



Расчет константы диссоциации слабого электролита по величине электропроводности. Закон разбавления Оствальда.

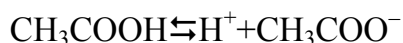
Используя схему моста Уитстона, можно определять константы диссоциации слабых электролитов. Для этого готовятся несколько растворов различной концентрации и компенсационным методом определяется сопротивление растворов. Затем рассчитываются удельная и эквивалентная электропроводности, по подвижностям ионов рассчитывается эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении и константа диссоциации.

Понятие о pH растворов.

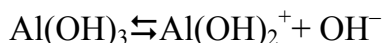
Вода часто рассматривается как неэлектролит. Однако в действительности вода всегда диссоциирует в очень малой степени на ионы по уравнению:



Это равновесие характеризуется константой равновесия. В большинстве случаев изменением концентрации воды для водных растворов можно пренебречь. Для таких растворов произведение концентраций протонов и гидроксидов есть величина постоянная. В кислых растворах концентрация протонов выше, чем в чистой воде, а в щелочных соответственно выше концентрация гидроксил ионов. Это легко видеть на примере диссоциации кислоты:



и диссоциации основания:



Так концентрация протонов и концентрация гидроксидов взаимосвязаны, то

для однозначной характеристики кислотности среды можно использовать любой из этих параметров – или активность ионов водорода или активность ионов гидроксидов. Договорились использовать активность ионов водорода. Однако, для удобства пользуются не самой величиной активности ионов водорода, а так называемым водородным показателем pH, который определяется формулой

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} \quad (45)$$

Соответственно, в зависимости от величины pH различают три типа кислотности среды: pH = 7 – нейтральная среда, pH > 7 (до 14) – щелочная среда, pH < 7 (до 1) – кислая среда.

Измерение электропроводности растворов электролитов.

Определение электропроводности растворов электролитов практически сводится к измерению их сопротивления. Измерение сопротивления растворов может быть проведено как с помощью постоянного, так и переменного тока. Но в обоих случаях нужно принять меры для уменьшения до минимума поляризационного сопротивления.

На практике преимущественное распространение получил метод, основанный на применении переменного тока. Изменение направления тока является лучшим средством для устранения поляризационного сопротивления.

Измерение электропроводности раствора электролита основано на нахождении его сопротивления электрическому току методом компенсации, т.е. сравнением неизвестного сопротивления с известным (метод «моста»). Простейшая мостовая схема приведена на рис. 15.

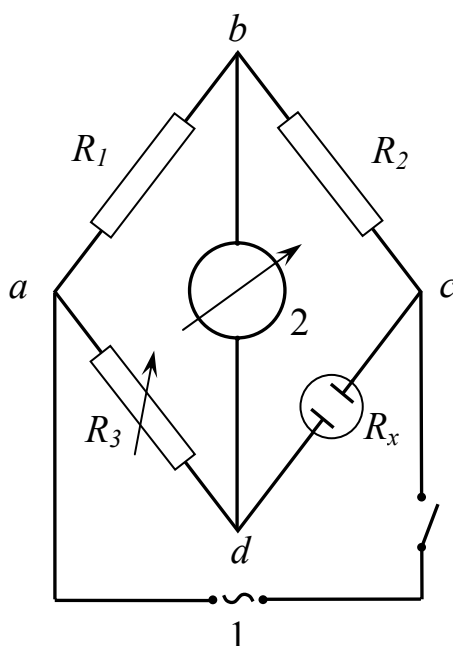


Рис. 15. Мостовая схема измерения сопротивления растворов электролитов.

Она включает в себя четыре сопротивления, замкнутых в цикл (одно из них измеряемое – R_x), источник питания (1) и нуль-инструмент (2). Сопротивления R_1 , R_2 часто называют плечами моста, их величины выбраны произвольно. Значение сопротивления R_3 можно менять. При измерении включают источник напряжения (1), и, меняя значение сопротивления R_3 , добиваются такого соотношения между сопротивлениями плеч моста, при котором потенциалы точек “b” и “d” оказываются одинаковыми и через нуль-инструмент ток не проходит. Такое состояние моста достигается при условии: $R_1/R_3 = R_2/R_x$.

Это соотношение лежит в основе мостового метода измерения сопротивления электролитов. В нашем случае для измерения электропроводности растворов используется реохордный мост Р-38, в качестве нуль-инструмента (2) осциллограф ЭО-7, источника напряжения (1) – звуковой генератор ЗГ-10.

Сосуд с исследуемым раствором соответствует R_x рис. 15.

Реохордный мост смонтирован в пластмассовом ящике с крышкой. На крышке размещена схема и краткие правила пользования прибором.

Кроме того, в лаборатории имеются кондуктометры марки ОК 102/1 и Анион-7020, в основе работы которых использована рассматриваемая мостовая схема.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 1. Определение константы диссоциации слабого электролита

Определение постоянной сосуда

Измерению электропроводности раствора предшествует определение константы сосуда, в котором эти измерения производятся. Сопротивление раствора зависит не только от концентрации электролита, площади электродов и расстояния между ними, но от их взаимного расположения и объема раствора.

Поэтому удельная электропроводность χ не равна измеренной электропроводности L , а ей пропорциональна

$$\chi = KL \quad (46)$$

Коэффициент пропорциональности K называют константой сосуда. Размерность ее $[\text{см}^{-1}]$, абсолютная величина зависит от отношения $\frac{l}{S}$, где l - расстояние между электродами, а S - площадь электродов.

Согласно уравнению (46)

$$K = \frac{\chi}{L} \text{ т.к. } L = \frac{1}{R},$$

то

$$K = \chi R \quad (47)$$

Значит, для определения постоянной сосуда нужно измерить сопротивление раствора электролита, удельная электропроводность которого известна. Далее, зная постоянную K , нетрудно рассчитать удельную электропроводность любого электролита по величине его сопротивления

$$\chi = \frac{K}{R} \quad (48)$$

Выполнение работы

В сосуд для измерения электропроводности наливают 20 мл стандартного раствора (обычно в качестве стандартного используют 0,02 или 0,01н KCl). Раствор термостатируют при заданной температуре, а затем приступают к измерениям - подключают сосуд к измерительной схеме и определяют сопротивление стандартного раствора.

Т а б л и ц а 6

Удельная электропроводность водных растворов хлористого калия, χ , Ом⁻¹см⁻¹

t ⁰ C	Концентрация C, г-экв/л		
	0,1	0,2	0,01
15	0,01048	0,002243	0,001147
16	0,01072	0,002294	0,001173
17	0,01096	0,002345	0,001199
18	0,01119	0,002397	0,001225
19	0,01143	0,002449	0,001251
20	0,01167	0,002501	0,001278
21	0,01191	0,002553	0,001305
22	0,01215	0,002616	0,001332
23	0,01239	0,002659	0,001359
24	0,01264	0,002712	0,001386
25	0,01288	0,002765	0,001417

Т а б л и ц а 7

Подвижность некоторых ионов при бесконечном разбавлении (t=18⁰C)

Катион	l_+	Анион	l_-
H ⁺	315	OH ⁻	174
Li ⁺	32,6	Cl ⁻	65,5
Na ⁺	43,5	Br ⁻	67,0
K ⁺	64,6	I ⁻	66,5
NH ₄ ⁺	64,6	NO ₃ ⁻	61,7
Ag ⁺	54,3	SCN ⁻	56,6
1/2Mg ²⁺	45,0	CH ₃ COO ⁻	35,0
1/2Ca ²⁺	51,0	HCOO ⁻	47,0
1/2Ba ²⁺	55,0	^{1/2} SO ₄ ²⁻	68,0
1/2Zn ²⁺	46,0	^{1/2} CzO ₄ ²⁻	72,0
1/2Cd ²⁺	46,0	^{1/2} CO ₃ ²⁻	70,0
1/2Cu ²⁺	46,0	CH ₃ CH ₂ COO ⁻	31
1/3Fe ³⁺	61,0	F ⁻	47,6
1/3Al ³⁺	40,0	C ₆ H ₅ COO ⁻	32,5

Постоянную сосуда вычисляют по формуле (47), где χ - удельная электропроводность стандартного раствора KCl (см. табл. 6).

Определение удельной электропроводности и расчет константы диссоциации слабого электролита

Сосуд для измерения электропроводности промывают водой, затем исследуемым раствором, наливают в него 20 мл раствора электролита и

термостатируют в течение 10-15 минут. Затем подключают сосуд к измерительной схеме и определяют сопротивление раствора электролита.

Такие измерения проводят для четырех-пяти различных концентраций. Разбавление раствора ведут в том же сосуде, в котором измеряют электропроводность. При каждом разбавлении из раствора удаляют ровно половину содержащегося в нем раствора и добавляют такое же количество дистиллированной воды. При этом необходимо пользоваться двумя пипетками одинаковой номинальной емкости (например, 10 мл, если общий объем исследуемого раствора 20 мл), одна из которых должна быть на "отбирание" жидкости, другая - на "вливание" ее.

Растворы после разбавления перемешиваются.

Результаты измерений представляют в виде таблицы 8.

Таблица 8

Измерение сопротивления и расчет константы диссоциации слабой кислоты.

концентрация растворов C , г-экв/л	измеренное сопротивление R , ом	удельная электропроводность, X , Ом · см	эквивалентная электропроводность, λ , Ом · см /г-экв	степень диссоциации, α	константа диссоциации, K_a
---	--------------------------------------	--	--	----------------------------------	---------------------------------

По формулам (48) и (41) рассчитывают удельную и эквивалентную электропроводности и строят графики зависимости этих величин от концентрации.

Далее по уравнению (43), используя данные таблицы 10, вычисляют эквивалентную электропроводность при бесконечном разведении и используют это значение для вычисления степени диссоциации слабого электролита:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}$$

Из закона разведения Оствальда (для бинарного электролита)

$$K_a = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \quad (49)$$

вычисляют константу диссоциации. Проверка уравнения Оствальда может быть выполнена для уксусной, бензойной и других слабых кислот. Константа диссоциации этих электролитов не зависит от концентрации. На этом

основывается специальный графический метод изображения результатов измерений электропроводности и проверки справедливости уравнения (49).

Если выразить степень диссоциации через отношение электропроводностей ($\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}$) и подставить в уравнение (49), получим:

$$K = \frac{\lambda^2 C}{\lambda_0(\lambda_0 - \lambda)} \quad (50)$$

Решая это уравнение относительно λC , после некоторых преобразований, можно записать

$$\lambda C = K\lambda_0^2 \frac{1}{\lambda} - K\lambda_0,$$

т.е. произведение λC - эквивалентная электропроводность, умноженная на концентрацию раствора, представляет линейную функцию $\frac{1}{\lambda}$

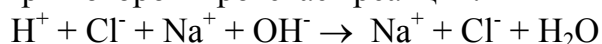
$$\lambda C = a \frac{1}{\lambda} + b$$

где $a = K\lambda_0^2$ и $b = -K\lambda_0$ - постоянные величины. Откладывая значения λC в виде функции $\frac{1}{\lambda}$, действительно, на графике получаем прямую, если величина константы диссоциации не зависит от разбавления раствора. Прямая, построенная в координатах $\frac{1}{\lambda} - \lambda C$, дает возможность определить величины λ_0 и K .

Работа 2. Кондуктометрическое титрование

Метод измерения электропроводности нашел применение в объемном анализе, так называемом кондуктометрическом титровании. Он с успехом применяется в том случае, когда исследуемые растворы являются окрашенными, мутными или содержат взвешенные частицы, когда между анализируемым и титрующим растворами могут протекать обменные ионные или окислительно-восстановительные реакции, в результате которых изменяется проводящая способность раствора. Своеобразным индикатором в этом методе является изменение электропроводности в процессе титрования. Таким образом, эквивалентную точку при кондуктометрическом титровании определяют по изменению электропроводности.

Часто пользуются кондуктометрическим титрованием при нейтрализации кислот и оснований. Рассмотрим титрование сильной кислоты (HCl) сильным основанием (NaOH), при котором протекает реакция:



При титровании электропроводность раствора уменьшается (рис. 16, от точки А до точки эквивалентности В), так как у ионов Na^+ , заменяющих в

процессе титрования ионы H^+ , точнее H_3O^+ , подвижность значительно меньше (табл. 7), к тому же происходит разбавление раствора.

В момент нейтрализации электропроводность раствора достигнет минимума. При дальнейшем прибавлении щелочи в растворе будет увеличиваться общее число ионов, среди которых появляются ионы OH^- с большой подвижностью (табл. 7). Вследствие этого электропроводность будет возрастать (рис. 16, от точки В до точки С).

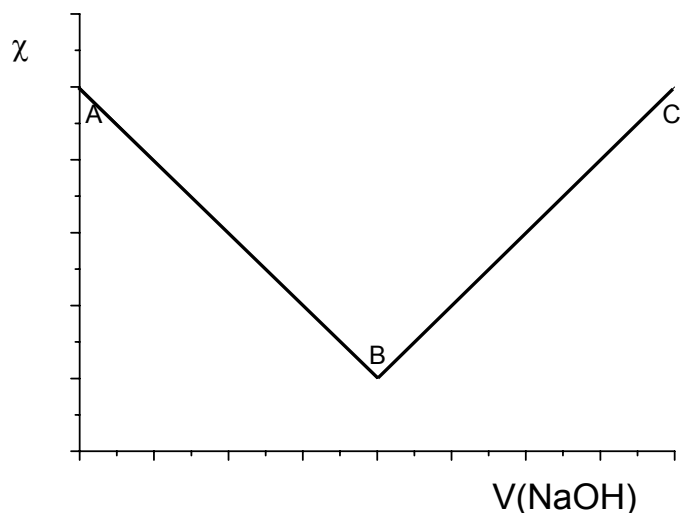
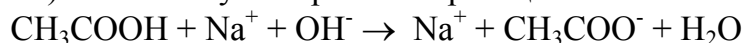


Рис.16. Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием.

Кривая титрования слабой кислоты (CH_3COOH) имеет несколько другой вид (рис. 17). В этом случае протекает реакция:



Во время титрования плохо диссоциирующая уксусная кислота заменяется хорошо диссоциирующей солью, поэтому электропроводность раствора увеличивается (рис. 17, от точки А до точки эквивалентности В). После нейтрализации кислоты электропроводность растет еще более сильно, так как в растворе появляются в избытке гидроксид-ионы OH^- , обладающие большой подвижностью (рис. 17, от точки В до точки С) и увеличивается общая концентрация носителей тока.

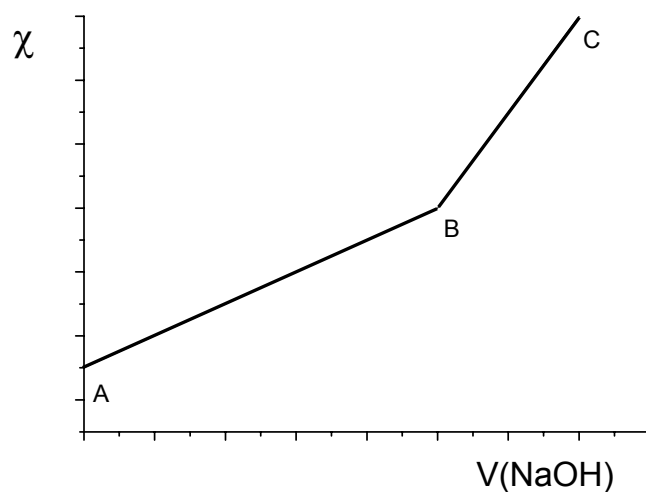


Рис.17. Кривая титрования слабой кислоты сильным основанием.

Кондуктометрическое титрование может быть применено и в том случае, когда в растворе присутствует смесь сильной и слабой кислот. При добавлении щелочи прежде всего нейтрализуется сильная кислота, и вследствие этого электрическая проводимость раствора уменьшается (рис. 18). После того, как вся сильная кислота прореагирует, начинается нейтрализация слабой кислоты и электропроводность медленно увеличивается. После окончания реакции и приливания избыточного количества щелочи в растворе появляется избыток ионов OH^- и электропроводность быстро возрастает. На кривой (рис. 18) появляются 2 точки перегиба: А – соответствует эквивалентной точке сильной кислоты, - и В - соответствует эквивалентной точке слабой кислоты.

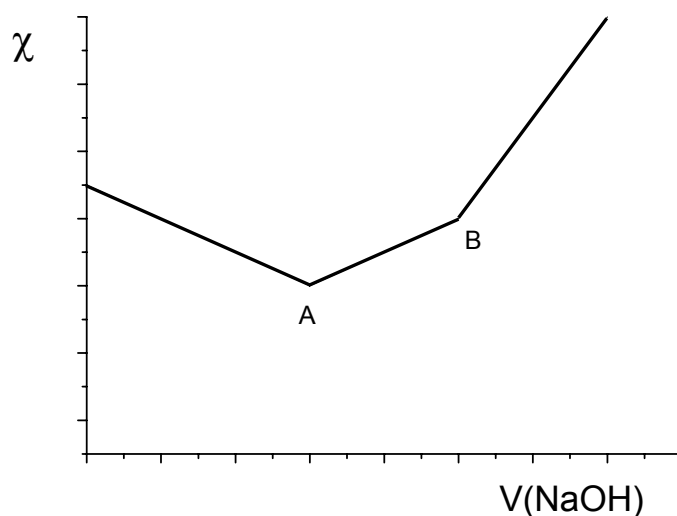


Рис.18. Кривая титрования смеси сильной и слабой кислот сильным основанием.

Выполнение работы

1. Ознакомьтесь с работой кондуктометра ОК 102-I

Кондуктометр предназначен для определения электропроводности растворов. Прибор снабжен шкалой, отградуированной в единицах сименс (Ом^{-1}), позволяющей делать отчеты электропроводности без дополнительной компенсации. Предел измерения кондуктометра - от 0,1 микросименса до 0,5 сименса.

Инструкция по работе на кондуктометре ОК 102-I

- а) Включить прибор в сеть, кнопку "ON" поставить в верхнее положение, прогреть прибор в течение 5 мин.
- б) Калибровка. Переключатель пределов измерения "Range" поставить в положение 150 мксименс, затем нажать кнопку "Cal". Потенциометром "Calibration" стрелку прибора установить на красную метку.

2. Проведите кондуктометрическое титрование раствора:

- а) сильной кислоты,
 - б) слабой кислоты,
 - в) смеси сильной и слабой кислот
- раствором сильного основания.

Для титрования берется 10 мл кислоты (сильной или слабой, или смесь сильной и слабой кислот), которая разбавляется таким количеством воды, чтобы электроды были полностью погружены в раствор. Рабочий раствор залить в ячейку и погрузить в него электроды. Переключатель пределов измерения поставить в положение 500 мксименс; если показание мало, увеличить чувствительность прибора.

Из полученных значений электропроводности строят график зависимости χ от количества прибавляемого раствора щелочи. По графику находят эквивалентную точку и определяют концентрацию раствора, взятого для исследования. Щелочь из бюретки приливается постепенно, сначала по 1 мл (до 6-7 мл), затем по 0,5 (до 9 мл) и по 0,1 мл (до точки эквивалентности); каждый раз содержимое сосуда перемешивается, и с помощью кондуктометра марки ОК 102-I измеряется электропроводность раствора. При титровании смеси кислот из бюретки приливать по 0,5 мл. Для более наглядной картины конца титрования приливается некоторое избыточное количество щелочи (до 14 мл). Результаты измерений и расчетов сводятся в таблицу 9.

Таблица 9

Измерение электропроводности при титровании кислоты щелочью.

№ пп	Объем электро- лита, V, мл	Объем прилитого реагента, V, мл	Величина χ , ом^{-1} см^{-1} (сименс)	Эквивалентная точка
---------	-------------------------------	------------------------------------	---	------------------------

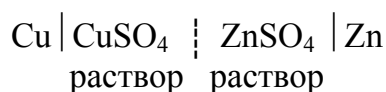
4. ТЕОРИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА Э.Д.С.

Ознакомьтесь со следующими теоретическими вопросами:

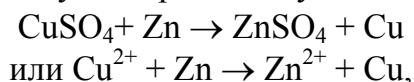
Гальванический элемент. ЭДС и электродные потенциалы. Формула Нернста. Стандартный потенциал. Классификация электродов: электроды первого и второго рода, Ох/Red электроды. Понятие о рН. Электрометрический метод определения рН. Индикаторные электроды (водородный, хингидронный, стеклянный).

Прибор, в котором в результате химической реакции получают электрическую энергию, называют гальваническим элементом.

Гальванический элемент состоит из двух или более соприкасающихся друг с другом растворов электролитов, в которые погружены металлические пластинки – электроды. Гальванические элементы принято обозначать следующим образом. Пишут в строку составы всех фаз, из которых построен элемент, и разделяют вертикальными черточками те фазы, на границе раздела которых имеются скачки потенциала. Контакт между двумя растворами обозначают пунктирной чертой, границу раздела между различными фазами – сплошной чертой. Концентрацию веществ указывают в скобках рядом с их обозначением; природу фазы, если она не вполне очевидна, обозначают буквами. Примером такой системы может служить медно-цинковый гальванический элемент, который схематически можно представить следующим образом:



В этом элементе электрическую энергию получают в результате реакции:



причем процессы окисления и восстановления пространственно разделены:

на катоде: $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

на аноде: $\text{Zn} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$.

В зависимости от природы металлов, погруженных в электролит, от концентрации электролита и температуры, в гальваническом элементе возникает электродвижущая сила (ЭДС), которая представляет собой разность потенциалов, возникающих на границе раздела металл – раствор.

При погружении металлической пластинки в воду атомы металла, находящиеся в его поверхностном слое, под действием сильно полярных молекул воды гидратируются. В результате гидратации связь их с остальными атомами ослабляется и некоторое количество атомов, отрываясь от металла, переходит в виде гидратированных ионов в слой жидкости, прилегающий к поверхности металла. При этом металлическая пластинка заряжается отрицательно:



где Me – атом металла, $\text{Me}^+ * n \text{H}_2\text{O}$ – гидратированный ион металла, e^- – электрон.

Между положительно заряженными ионами, перешедшими в раствор, и отрицательно заряженной пластинкой металла возникает электрическое поле, которое препятствует дальнейшему течению процесса. Однако процесс не останавливается, т.е. переход ионов металла в жидкость не прекращается, но одновременно с такой же скоростью протекает обратный процесс перехода ионов из раствора на поверхность металла. В системе устанавливается подвижное равновесие. Между металлом и окружающей средой возникает разность потенциалов, которая называется электродным потенциалом.

На основании теоретических расчетов установлено, что величина электродного потенциала, возникающая на границе между металлом и раствором соли этого металла, т.е. раствором, содержащим ионы этого металла, равна:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a \quad (51)$$

где φ^0 – стандартный потенциал электрода ($T = 298\text{K}$, $P = 1\text{атм}$, $a = 1$)

R – газовая постоянная

F – число Фарадея

T – температура, K

n – число электронов, участвующих в Ок/Red реакции

a – активная молярная концентрация потенциалопределяющих ионов металла в растворе.

Уравнение (51) выражает зависимость потенциала электрода от концентрации ионов металла в растворе, от температуры, природы электрода (уравнение Нернста).

Известно, что не существует методики непосредственного измерения скачка потенциала, измерять можно только разность потенциалов (ЭДС). Электродвижущая сила гальванического элемента может рассматриваться как алгебраическая сумма нескольких отдельных скачков потенциала на границе между различными фазами. Существует три различных типа скачков потенциалов. Электродные потенциалы φ – на границе металл – раствор; контактные потенциалы φ_k , возникающие на границе соприкосновения двух металлов; диффузионные потенциалы φ_d , возникающие на границе раздела двух электролитов; суммарная величина этих трех потенциалов и обуславливает возникающую разность потенциалов или электродвижущую силу гальванического элемента.

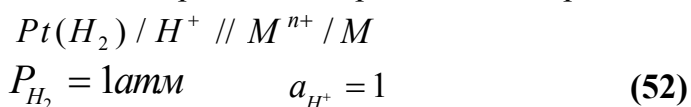
Последние два скачка являются весьма малыми по своей абсолютной величине, и в большинстве случаев ими пренебрегают или пытаются их еще больше уменьшить. В случае диффузионных потенциалов их уменьшение достигается применением солевых мостиков с концентрированными растворами солей, ионы которых обладают одинаковой подвижностью (KCl , KNO_3 , NH_4NO_3) контактную разность потенциалов легко уменьшить, применяя в местах соприкосновения одинаковые металлы.

Абсолютные значения электродных потенциалов неизвестны. Поэтому потенциалы электродов определяются относительно какого-либо электрода,

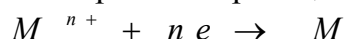
потенциал которого условно принимается за нуль. В настоящее время широко применяется условная водородная шкала, в которой при всех температурах за нуль выбран потенциал стандартного водородного электрода.

Водородный электрод представляет собой пластину из Pt (обычно с развитой поверхностью), омываемую газообразным водородом и опущенную в раствор, содержащий ионы водорода. За нуль выбран потенциал такого электрода при давлении газообразного водорода, равном 1 атм, и при активности водородных ионов в растворе, равной единице.

Согласно Международной конвенции (1953) электродный потенциал определяется величиной ЭДС электрохимической системы, состоящей из данного электрода M^{n+} / M и стандартного водородного электрода.

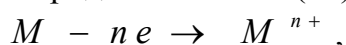


Электродный потенциал правого электрода в элементе (52) считается положительным, если на нем протекает реакция:



т.е. разряжаются положительно заряженные ионы M^{n+} .

Если же на правом электроде в элементе (52) идет реакция окисления:



то потенциал правого электрода принято считать отрицательным.

Значения стандартных потенциалов некоторых электродов (по водородной шкале) при 25°C и отвечающие им электродные реакции приводятся в таблице 10.

Таблица 10

Стандартные электродные потенциалы φ^0 в водных растворах

Электроды	Реакция	φ^0 , В
Zn^{2+} / Zn	$Zn^{2+} + 2e \leftrightarrow Zn$	-0,763
Cd^{2+} / Cd	$Cd^{2+} + 2e \leftrightarrow Cd$	-0,403
Ni^{2+} / Ni	$Ni^{2+} + 2e \leftrightarrow Ni$	-0,24
Pb^{2+} / Pb	$Pb^{2+} + 2e \leftrightarrow Pb$	-0,126
H^{2+} / H_2	$H^+ + e \leftrightarrow \frac{1}{2} H_{2(2)}$	0,0
Cu^{2+} / Cu	$Cu^{2+} + 2e \leftrightarrow Cu$	0,337

КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОДОВ

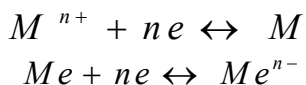
В зависимости от устройства и природы электродной реакции различают электроды первого рода, второго рода, газовые, окислительно-восстановительные и некоторые другие виды электродов.

К электродам первого рода относятся электроды типа:

а) M^{n+} / M (M - металл; M^{n+} - потенциал, определяющий катион того же металла);

б) Me^{n-} / Me (Me - металлоид, Me^{n-} - потенциал, определяющий анион того же металлоида).

Электродные реакции для электродов I рода записываются так:



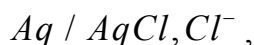
Учитывая, что активность чистых твердых M и Me при заданной температуре постоянна и принята условно равной единице, для электродного потенциала электрода первого рода получим уравнение:

$$\varphi_{M^{n+}/M} = \varphi_{M^{n+}/M}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}} \quad (53)$$

или:

$$\varphi_{Me^{n-}/Me} = \varphi_{Me^{n-}/Me}^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n-}} \quad (54)$$

Электроды второго рода представляют собой полуэлементы, состоящие из металла M , покрытого слоем его труднорастворимого соединения MA и погруженного в раствор другого хорошо растворимого соединения, содержащий тот же анион A^{n-} , что и труднорастворимое соединение металла, являющегося электродом. Примером может служить хлорид серебряный электрод, который можно представить так:



а его потенциал вычислить по формуле:

$$\varphi_{AgCl} = \varphi_{AgCl}^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{Cl^{-}} \quad (55)$$

Величины потенциалов электродов второго рода легко воспроизводимы и устойчивы, поэтому эти электроды часто применяются в качестве стандартных полуэлементов или электродов сравнения, по отношению к которым измеряют потенциалы других электродов.

Газовые электроды представляют собой полуэлементы, состоящие из металлического (химически инертного) проводника, контактирующего одновременно с соответствующим газом и с раствором, содержащим ионы этого газа. Металл в газовых электродах не только создает электронно-проводящий электрический контакт между газом и раствором его ионов, но и ускоряет медленно устанавливающееся электродное равновесие. Чаще всего таким металлом является платина, покрытая платиновой чернью. Простейшим из газовых электродов является водородный электрод, которому отвечает электродная реакция:



Уравнение для электродного потенциала водородного электрода запишется так:

$$\varphi_{H^+/H_2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}} \text{ т.к. } \varphi_{H^+/H_2}^0 = 0$$

Окислительно-восстановительные электроды - это системы, состоящие из инертного металла (Pt, Au и др.), обменивающегося электронами с участниками окислительно-восстановительной реакции, находящимися в одной и той же жидкой фазе. Различают простые и сложные редокси-электроды. В случае простых редокси-электродов, электродная реакция сводится к перемене валентности без изменения их состава, например:



Для потенциала редокси-электрода получим выражение:

$$\varphi = \varphi^0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (56)$$

В сложных редокси-электродах реакция протекает с изменением валентности реагирующих частиц и их состава.

КОМПЕНСАЦИОННЫЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ Э.Д.С. И ПРИБОРЫ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ

При работе гальванического элемента его э.д.с. не сохраняет строго определенного значения вследствие изменений, происходящих у электродов и в объеме раствора. Поэтому точное измерение э.д.с. проводят методом компенсации в условиях обратимой работы элемента.

Компенсационный метод заключается в том, что ток от гальванического элемента э.д.с. $[E_x]$, которго необходимо измерить компенсируется встречным постоянным током от другого источника с известной и большей э.д.с., соединенного с испытуемым элементом одноименными полюсами. Компенсационная схема для измерения э.д.с. гальванического элемента приведена на рис. 19.

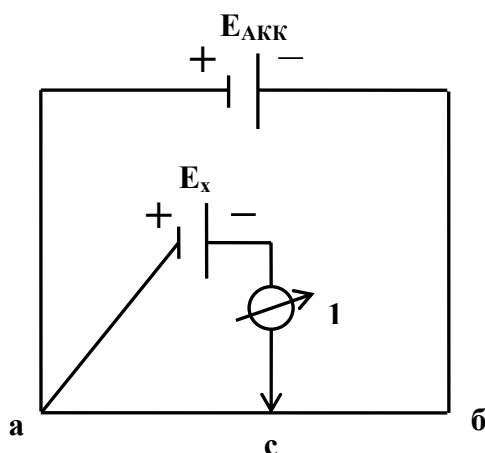


Рис. 19. Блок-схема компенсационного метода измерения э.д.с.

$E_{\text{АКК}}$ – стабилизатор напряжения, присоединяется к концам сопротивления «аб», на котором при этом возникает разность потенциалов $E_{\text{аб}}$, близкая по величине напряжению $E_{\text{АКК}}$. Разность потенциалов $E_{\text{аб}}$ противопоставляется измеряемой э.д.с. E_x и служит для ее компенсации. Исследуемый элемент E_x присоединяется к точке «а» сопротивления и контакту «с» через гальванометр (1), как показано на рис. 19. Передвигая контакт «с» вдоль сопротивления «аб», находят такое положение контакта, при котором напряжение $E_{\text{ас}}$ равно E_x . В момент равенства E_x и $E_{\text{ас}}$ гальванометр (1) должен показать отсутствие тока в цепи и тогда $E_x = E_{\text{АКК}} \frac{R_{\text{ас}}}{R_{\text{аб}}}$.

Наиболее совершенными компенсационными приборами, позволяющими измерять э.д.с. с точностью до 0.01 мВ и даже до 0.0001 мВ, являются потенциометры (компараторы) постоянного тока. Высокая точность измерения достигается совершенной установкой рабочего тока и большим набором очень точных сопротивлений.

В лаборатории для измерения E используются компараторы напряжения Р 3003. Ниже приводится порядок работы на приборе.

Порядок работы с компаратором напряжения Р 3003

Компаратор напряжений Р 3003 предназначен для измерения напряжений постоянного тока. Для того чтобы привести прибор в рабочее состояние включить вилку питания прибора в розетку с напряжением 220 В. Ряды декад « X_1 » и « X_2 » должны быть установлены на «О». Нажать кнопку «сеть» на передней панели прибора, при этом должна загореться контрольная лампа, а стрелка показывающего прибора установиться на ноль, после некоторого прогрева прибора, в центре. Чувствительность показывающего прибора может изменяться в широких пределах ($10^{-6}\text{В} - 10\text{ В}$), с помощью кнопок расположенных под ним. В начальный момент должна быть включена кнопка «10 В», а переключатель рода работ включен в положение « I_2 ». На вход « I_1 » следует подключить, соблюдая полярность, гальванический элемент, ЭДС которого требуется измерить. Подключение выполняется с помощью специального маркированного кабеля. Далее приступить к измерению ЭДС гальванического элемента. Для этого включить переключатель рода работ в положение « I_1 ». Стрелка показывающего прибора должна отклониться от нуля. Включить кнопку ряда декад X_1 (или X_2) и изменяя напряжение с помощью декад X_1 (X_2) добиться того, чтобы стрелка показывающего прибора вернулась на ноль. Для точного измерения ЭДС повысить чувствительность измерительного прибора нажатием кнопки предела шкалы 1 В и подобрать с помощью декадных переключателей более точное значение компенсирующего напряжения, операцию подбора напряжения заканчивать при чувствительности показывающего прибора 10 мВ. Точное значение ЭДС в микровольтах покажут цифры декадных переключателей ряда (X_1 , X_2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 1. Измерение ЭДС гальванических элементов.

Цель работы. Ознакомление с компенсационным методом измерения ЭДС, измерение ЭДС гальванических элементов, сопоставление полученных результатов с теоретически рассчитанными величинами по уравнению Нернста.

Выполнение работы

Измерение ЭДС нужно провести при следующих нормальных (г-экв/л) концентрациях растворов:

M_I	1,0	0,1	1,0	0,1
M_{II}	1,0	1,0	0,1	0,1

Перед измерением электроды зачищают наждачной бумагой до блеска, обезжиривают, промывают тщательно водопроводной, а затем дистиллированной водой и опускают сразу же в соответствующие сосуды, заполненные предварительно растворами сульфата M_I и M_{II}

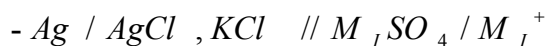
Электродные сосуды соединяют между собой электролитическим ключом, заполненным желатинообразным раствором агар-агара с 4,5% KCl и полученную гальваническую цепь включают в измерительную схему.

Полученные данные сопоставляют с рассчитанными величинами ЭДС по уравнению Нернста, указав процент ошибки.

Измерение потенциалов отдельных электродов.

Цель работы. Выяснение влияния природы электрода и концентрации потенциалопределяющих ионов на величину электродного потенциала.

Измерение потенциалов электродов проводится для одно- и децинормальной концентрации соответствующих растворов. В качестве электрода сравнения применяются насыщенный хлорсеребряный электрод. Гальванические элементы составляются по следующей схеме:



или



Определив значение ЭДС для двух концентраций (E_I и E_{II}), вычисляют потенциалы металлического электрода по формуле:

$$\varphi_M = E + \varphi_{э.ср} \text{ или } \varphi_{MII} = \varphi_{э.ср} - E \quad (57)$$

Все результаты сводят в таблицу 11.

Таблица 11

Измерение и вычисление ЭДС исследуемых гальванических элементов.

№ опыта	Схема цепи	$E_{\text{изм}}$	$E_{\text{выч}}$	$\varphi_{\text{выч}}$	$\varphi_{\text{экс}}$	% ошибки
---------	------------	------------------	------------------	------------------------	------------------------	----------

Работа 2. Определение pH растворов

Активность ионов водорода, а следовательно pH, может быть определена различными методами (калориметрическим, кинетическим и электрометрическим). Из них наиболее разработанным и точным является электрометрический, основанный на определении величины электродного потенциала. В качестве электродов должны быть выбраны такие, потенциал которых зависит от концентрации ионов водорода и может быть вычислен по уравнению:

$$\varphi_x = \varphi^0 + v \lg a_{H^+} \quad (58)$$

где φ^0 и v - постоянные величины.

Такие электроды называются индикаторными. К ним относятся: водородный, хингидронный и стеклянный.

Выполнение работы

а) Индикаторный электрод - водородный

Для измерения pH раствора обычно собирают гальванический элемент из электрода сравнения (хлорсеребряного) и индикаторного электрода (водородного):



в котором положительным полюсом служит электрод сравнения. Электродвижущая сила этой цепи измеряется компенсационным методом с использованием компаратора Р 3003.

Обозначив ЭДС этой цепи через E , получим:

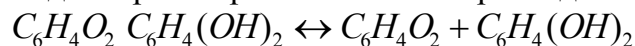
$$E = \varphi_{\text{э.с.}} - \varphi_{\text{H}_2} = \varphi_{\text{э.с.}} + 0,058 \text{ pH} \quad (59)$$

откуда:

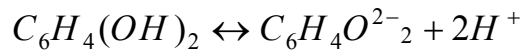
$$\text{pH} = \frac{E - \varphi_{\text{э.с.}}}{0,058}$$

б) Индикаторный электрод – хингидронный.

Хингидрон представляет собой эквимолекулярное соединение хинона и гидрохинона. В водных растворах он частично распадается по уравнению:



Гидрохинон - слабая кислота, он в незначительной степени диссоциирует на ионы:



Суммарная реакция, протекающая на электроде, выражается уравнением:



Хингидронный электрод относится к группе окислительно-восстановительных электродов и потенциал его может быть выражен уравнением:

$$\varphi_{X.G.} = \varphi^0_{X.G.} + \frac{0,058}{2} \lg \frac{a_{X.G.} a_{H^+}^2}{a_{G.X.}} \quad (61)$$

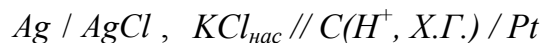
для кислых растворов: $a_{X.G.} = a_{G.X.}$, поэтому

$$\varphi_{X.G.} = \varphi^0_{X.G.} + 0,058 \lg a_{H^+} \quad (62)$$

Нормальный электродный потенциал хингидронного электрода имеет довольно большой температурный коэффициент. Формула зависимости его от температуры между 0 и 37° имеет вид:

$$\varphi^0_{X.G.} = 0,7175 - 0,00074 t \quad (63)$$

Хингидронный электрод получают, помещая гладкий платиновый электрод в исследуемый раствор, в который насыпают небольшое количество порошка хингидрона. Составляют цепь из электрода сравнения (хлорсеребряного) и индикаторного электрода (хингидронного):



в которой хингидронный электрод является положительным. ЭДС этого элемента:

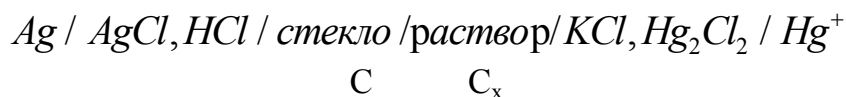
$$E = \varphi_{X.G.} - \varphi_{Э.С.} = \varphi^0_{X.G.} - 0,058 pH - \varphi_{Э.С.}$$

откуда:

$$pH = \frac{\varphi^0_{X.G.} - \varphi_{Э.С.} - E}{0,058} \quad (64)$$

в) *Индикаторный электрод – стеклянный.*

В лабораторной практике широкое применение находит стеклянный электрод. Он представляет собой тонкостенный стеклянный шарик диаметром 1 - 1,5 см, заполненный стандартным раствором, в который помещен чаще всего хлорсеребряный электрод. Для измерения рН стеклянный электрод погружают в исследуемый раствор в паре с электродом сравнения. ЭДС цепи -



выражается уравнением:

$$E = \varphi_{Э.С.} - \varphi_{ст.эл.} = \varphi_{Э.С.} - \varphi^0_{ст.эл.} - m \lg a_{H^+} \quad (65)$$

где φ^0 - нормальный потенциал стеклянного электрода, зависящий от сорта стекла, состава раствора, наполняющего шарик, температуры; m -

константа, несколько меньше теоретического значения ($\frac{2,3RT}{F}$) за счет малого сопротивления потенциометра и наличия утечек тока в цепи.

Результаты измерений pH растворов сводят в таблицу 12.

Таблица 12

Значения pH буферных растворов.

№ растворов	pH (с хингидр. электродом)	pH (со стекл. электродом)

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫХОДА МЕТАЛЛА ПО ТОКУ

Ознакомьтесь со следующими теоретическими вопросами:

Электролиз растворов и расплавов. Катодные и анодные процессы (в зависимости от природы ионов, находящихся в электролите и от материала электрода). Гальванический метод и его сущность. Определение выхода металла по току. Законы Фарадея. Кулонометры.

Сущность гальванического метода состоит в нанесении на поверхность изделий относительно тонких слоев металла при помощи извне приложенного тока из электролитов, содержащих ионы осаждаемого металла.

В процессе электролиза на электродах выделяются продукты восстановления или окисления в соответствии с законами Фарадея. На основании этих законов можно рассчитать, например, вес металла, который должен выделиться на катоде при прохождении определенного количества электричества:

$$\Delta m = \frac{I \cdot t \cdot \mathcal{E}_{me}}{26,8} (\text{г}), \quad (66)$$

где I - сила тока, проходящего через электролизер, А; t - время электролиза, час; \mathcal{E}_{me} - эквивалентный вес металла, гр; Δm - вес осадка (привес катода), гр; 26,8 - число Фарадея, в А · час,

Однако практически всегда на катоде при электроосаждении металлов протекают побочные реакции восстановления, на которые также затрачивается определенная доля прошедшего через электролит тока или количества электричества. Чаще всего такой параллельной реакцией является реакция восстановления водорода.

Отношение количества электричества, затраченного на данную электродную реакцию, к общему количеству электричества прошедшего через раствор, выраженное в процентах, называется выходом по току:

$$h = (g_i / \sum g_i) \cdot 100\% \quad (67)$$

При электроосаждении металлов выход по току может быть выражен через пропорциональные величины фактического привеса катода и теоретически вычисленного по закону Фарадея привеса катода в предположении, что весь ток тратился на восстановление металла:

$$h = \frac{\Delta m_{\Phi}}{\Delta m_T} \cdot 100\% \quad (68)$$

или, используя уравнение (63):

$$h = \frac{\Delta m_{\Phi} \cdot 26,8 \cdot 100}{I \cdot t \cdot \mathcal{E}_{me}} \quad (69)$$

Часто ток во время электролиза не остается постоянным и, кроме того, измерение его с достаточной точностью затруднительно. В таких случаях используется измерение количества электричества при помощи приборов или устройств, называемых кулонометрами. Наиболее просты так называемые

химические кулонометры, в которых на катоде или аноде протекает лишь одна реакция и поэтому $\Delta m_{\text{ф}} = \Delta m_{\text{т}}$. Очень часто используется медный кулонометр. Расчет выхода по току при помощи его производится по формуле:

$$h = \frac{\Delta m_{\text{Me}} \cdot \mathcal{E}_{\text{Cu}} \cdot 100}{\Delta m_{\text{Cu}} \cdot \mathcal{E}_{\text{Me}}} = \frac{\Delta m_{\text{Me}} \cdot 31,785 \cdot 100}{\Delta m_{\text{Cu}} \cdot \mathcal{E}_{\text{Me}}} \quad (70)$$

где: Δm_{Me} - вес металлического покрытия (привес катода), в гр; Δm_{Cu} - привес катода в кулонометре, в гр; \mathcal{E}_{Me} - эквивалентный вес металла.

Работа 1. Определение выхода металла по току.

Выполнение работы

Схема установки для определения выхода металла по току с использованием кулонометра приведена на рис.20.

В качестве катодов используются стальные (или медные) пластины.

Для кулонометра используют электролит состава:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	125 г/л
$\text{H}_2\text{SO}_4 (\alpha) = 1,84$	25 мл
Этиловый спирт	50 мл

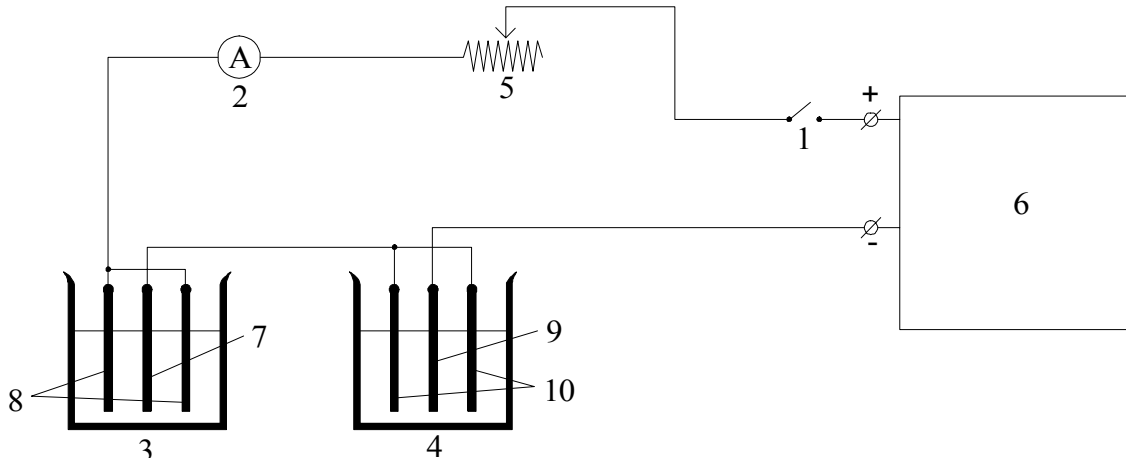


Рис.20. 1 - выключатель, 2 - миллиамперметр, 3 - электролизер, 4 - кулонометр, 5 - реостат, 6 - выпрямитель, 7, 8 - катод и аноды электролизера, 9, 10 - катод и аноды кулонометра.

Подготовку образцов катодов проводят в следующем порядке: зачищают образцы наждачной бумагой, вычисляют их поверхность с учетом обеих сторон и толщины (катод кулонометра измерять не нужно), протирают ватой, смоченной ацетоном, промывают дистиллированной водой, высушивают фильтровальной бумагой и взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0002 г.

Аноды в ваннах для нанесения покрытий в кулонометре зачищают наждачной бумагой (если они имеют темный цвет), обезжиривают, тщательно промывают проточной холодной водой и навешивают в электролизер.

Присоединяют последовательно соединенные электролизер и кулонометр к источнику постоянного напряжения и реостатом устанавливают предварительно рассчитанную по площади образца катода силу тока.

По истечении заданного времени катоды вынимают из ванны, промывают холодной проточной водой, затем споласкивают дистиллированной водой, высушивают в сушильном шкафу и взвешивают.

По формулам (69) и (70) рассчитывают выход по току.

Определение выхода по току осуществляется для электролита цинкования или для электролита никелирования по заданию преподавателя.

6. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ, УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Ознакомьтесь со следующими теоретическими вопросами:

Понятия: дисперсная фаза и дисперсионная среда. Классификация коллоидных систем по типу: дисперсная фаза / дисперсионная среда (Т/Ж, Г/Ж, Г/Т и т.д.), примеры коллоидных систем для каждого типа. Строение коллоидной частицы. Правило Фаянса-Панета. Устойчивость и коагуляция коллоидных систем, влияние различных факторов. Правило Шульце-Гарди.

Коллоидное состояние вещества

Представление о коллоидах как об особой группе веществ вошло в науку в середине XIX века. Растворы этих веществ отличались от обычных рядом признаков, в частности, тем, что растворенное вещество не проходило через мембраны с очень тонкими порами и не обнаруживало заметной диффузии.

В начале XX века было установлено, что любое вещество может быть получено в виде коллоида и, следовательно, нужно говорить не о коллоидных веществах, а о коллоидном состоянии как о всеобщем особом состоянии материи (это было сформулировано впервые П. П. Веймарном).

Согласно определению, данному П. А. Рёбиндером, коллоидная химия - это физико-химия дисперсных систем и поверхностных явлений в этих системах.

Основные определения

Фаза - Часть системы одного состава, имеющая одинаковые физические свойства, ограниченная от других частей поверхностью раздела. Систему, состоящую из одной фазы, а следовательно, имеющую одинаковые макроскопические свойства во всех ее точках, называют гомогенной. Гетерогенная система состоит из двух и более фаз.

Дисперсность - Коллоидное состояние характеризуется определенной дисперсностью (раздробленностью) вещества. Вещество в этом состоянии диспергировано до очень малых частиц или пронизано мельчайшими порами. Эти частицы и поры невидимы в оптическом микроскопе, но превышают по размерам обычные молекулы. Поскольку раздробленное вещество находится всегда в какой-либо среде, свойства его нельзя рассматривать в отрыве от этой среды.

Мерой дисперсности могут служить либо поперечник частиц a , либо обратная ему величина $1/a = D$ (дисперсность), либо удельная поверхность $S_{уд} = S_{1,2} / V_1$, т.е. площадь раздела фаз $S_{1,2}$, приходящаяся на единицу объема дисперсной фазы V_1 . Все эти величины взаимосвязаны. Чем меньше размеры частиц, тем больше дисперсность или удельная поверхность.

Понятие дисперсность нецелесообразно распространять на гомогенные (молекулярные) растворы. Понятие дисперсности применимо лишь к крупным (относительно обычных молекул) частицам и макромолекулам. В соответствии с этим все дисперсные системы можно классифицировать следующим образом:

Таблица 13

Классификация дисперсных систем.

Дисперсные системы	Размер частиц или пор, см
Грубодисперсные системы (суспензии, эмульсии)	10^{-4}
Системы промежуточной дисперсности (тонкие взвеси, дымы, пористые тела)	$10^{-4} - 10^{-5}$
Высокодисперсные системы (собственно коллоиды)	$10^{-5} - 10^{-7}$

Таким образом, коллоидные системы состоят из двух (или более) фаз: дисперсной фазы (совокупность частиц или пор) и дисперсионной среды, т.е. они являются гетерогенными системами. Таким образом, коллоиды - это не вещества, а гетерогенные системы, содержащие вещества в высокодисперсном состоянии.

Устойчивость и коагуляция коллоидных систем

Степень раздробления частиц дисперсной фазы оказывает существенное влияние на свойства дисперсных систем. Однако эти свойства определяются не только размером частиц, большое влияние оказывает сама поверхность раздела между составляющими систему фазами и явления на границе частица - среда.

Известно, что всякая поверхность раздела между фазами характеризуется избытком свободной поверхностной энергии ($F_{1,2}$), которая связана с некомпенсированностью межмолекулярных сил в поверхностном слое, поскольку межмолекулярные силы сцепления в граничащих фазах неодинаковы. Свободная поверхностная энергия, отнесенная к единице поверхности, называется удельной свободной поверхностной энергией или поверхностным натяжением (σ):

$$\sigma = F_{1,2} / S_{1,2} \quad (71)$$

Очевидно, что свободная поверхностная энергия системы ($F_{1,2}$) пропорциональна общей поверхности раздела фаз ($S_{1,2}$):

$$F_{1,2} = \sigma S_{1,2} \quad (72)$$

Поскольку для дисперсных коллоидных систем значение $S_{1,2}$ очень велико, то $F_{1,2}$ составляет значительную величину. Согласно второму закону термодинамики при стремлении системы к равновесию:

$$F_{1,2} \rightarrow \min \quad \text{и} \quad dF = \sigma dS + S d\sigma < 0 \quad (73)$$

Следовательно, к уменьшению свободной поверхностной энергии системы могут вести два пути:

$$1) S_{1,2} = \text{const}, \quad dS_{1,2} = 0, \quad S d\sigma < 0, \quad \sigma \rightarrow \min$$

- самопроизвольное уменьшение поверхностного натяжения,

$$2) \sigma = \text{const}, \quad d\sigma = 0, \quad \sigma dS < 0, \quad S_{1,2} \rightarrow \min$$

- самопроизвольное уменьшение поверхности раздела фаз в системе.

Следовательно, любая коллоидная система термодинамически неустойчива, в ней возможны самопроизвольные процессы, приводящие к уменьшению поверхностного натяжения и суммарной поверхности раздела.

Под устойчивостью дисперсной системы понимают способность дисперсной фазы сохранять состояние равномерного распределения в дисперсионной среде. Н. П. Песков ввел понятия об агрегативной и молекулярно-кинетической устойчивости. Коллоидные системы обладают высокой кинетической устойчивостью. Нарушение их устойчивости происходит, главным образом, вследствие слипания частиц. Слипшиеся частицы образуют рыхлые агрегаты неправильной формы. Процесс образования таких агрегатов носит название коагуляции. Коагуляция может наступить при действии на коллоидную систему таких различных по своей природе факторов, как длительный диализ (очистка золей), добавление неэлектролитов, действие света, встряхивания, но наиболее важным фактором для коагуляции гидрофобных золей является действие электролитов. Коагулирующей частью электролита служит один из его ионов. Коагуляция золей начинается при концентрациях электролитов выше некоторой критической, называемой *порогом коагуляции* (обычно выражается в ммоль/л или мг-экв/л).

Согласно правилу Шульце-Гарди (правило значности), при коагуляции золя электролитами коагулирующий ион имеет заряд, противоположный заряду коллоидной частицы; а порог коагуляции при этом тем меньше, чем выше валентность коагулирующего иона.

Устойчивость золя при концентрации электролита ниже порога коагуляции обусловлена наличием высокого потенциального барьера, препятствующего сближению коллоидных частиц, возникновение которого связано с взаимодействием двойных электрических слоев сближающихся частиц. Увеличение концентрации электролитов выше порога коагуляции ведет к сжатию двойного электрического слоя, понижению энергетического

барьера, препятствующего слипанию частиц при их столкновении, и началу коагуляции.

Весьма своеобразно коагулирующее действие проявляется у органических ионов. Положительно заряженные одновалентные ионы алкалоидов и красителей действуют гораздо сильнее, чем соответствующие им по валентности ионы неорганических электролитов. Это объясняется высокой адсорбционной способностью громоздких органических ионов, обладающих большой поляризуемостью.

В своих исследованиях Гарди полагал, что коагуляция должна наступать в изоэлектрической точке, когда ξ - потенциал частиц равен нулю. Позднее было установлено, что коагуляция обычно наступает не в изоэлектрической точке, а при достижении некоторого критического ξ - потенциала. Для многих систем этот потенциал близок к 30 мВ.

К особым явлениям, наблюдающимся при коагуляции электролитами, относятся: так называемое явление неправильных рядов, антагонизм и синергизм ионов при коагуляции, коллоидная защита.

Явление неправильных рядов - это явление наблюдается при введении в коллоидные системы электролитов, содержащих многовалентные ионы с зарядом, противоположным заряду частицы. Оно заключается в том, что при добавлении к отдельным порциям золь различных, все возрастающих количеств электролитов, золь сначала остается устойчивым, затем в определенном интервале концентраций происходит коагуляция, далее золь снова становится устойчивым и, наконец, при высоком содержании электролита опять наступает коагуляция, уже окончательная.

Совместное действие электролитов. При совместном действии коагулирующих ионов могут наблюдаться три эффекта: аддитивность действия, антагонизм и синергизм. Аддитивность обычно проявляют ионы одинакового заряда и близкие по свойствам (например, K^+ и Na^+ , Cl^- и Br^-). Она характеризуется равенством:

$$C_1 / \gamma_1 + C_2 / \gamma_2 = 1,$$

где C_1 , C_2 , γ_1 , γ_2 - концентрации электролитов и соответствующие им пороговые концентрации.

При *антагонизме* действия электролитов сумма $C_1 / \gamma_1 + C_2 / \gamma_2$ оказывается больше, чем в случае аддитивности. Иногда явление антагонизма проявляется в такой мере, что в коагулирующей смеси содержание каждого электролита может значительно превышать его собственную пороговую концентрацию. Антагонизм объясняется изменением термодинамической активности ионов при смешении электролитов, взаимодействием между ними с образованием комплексных ионов и адсорбционными эффектами. Антагонизм наблюдается при коагуляции золь AgI смесями $Al(NO_3)_3$ и K_2SO_4 ; $Th(NO_3)_3$ и Na_2SO_4 .

Усиление коагулирующего действия одних электролитов при добавлении других называется *синергизмом*.

Защита коллоидных частиц. При введении в золь определенных высокомолекулярных веществ (ВМВ) устойчивость системы может быть значительно повышена. Такое явление получило название *коллоидной защиты*. Веществами, способными обуславливать коллоидную защиту, являются белки, углеводороды, пектины, а для систем с неводной дисперсионной средой – каучук. Для характеристики защитного действия различных ВМВ Зигмонди предложил так называемое "золотое число". Под *золотым числом* подразумевается число миллиграммов ВМВ, которое необходимо добавить к 10 мл красного золя для того, чтобы предотвратить его посинение при введении в систему 1 мл 10-процентного раствора хлорида натрия. Механизм защитного действия сводится к образованию вокруг коллоидной частицы адсорбционной оболочки из высокомолекулярного вещества.

Методы получения коллоидных растворов

Нетрудно заметить, что грубодисперсные, коллоидно-дисперсные и молекулярно-дисперсные системы связаны между собой взаимными переходами. Из истинного раствора можно получить коллоидную систему, которую затем можно превратить в грубодисперсную систему, и наоборот.

Условием образования коллоидной системы являются нерастворимость (или очень малая растворимость) вещества одной фазы, только между такими веществами могут существовать физические поверхности раздела. Коллоидные системы или золи могут быть получены двумя противоположными методами: методом диспергирования (дробление вещества) и методом конденсации (соединения отдельных молекул или ионов растворенного вещества в агрегаты).

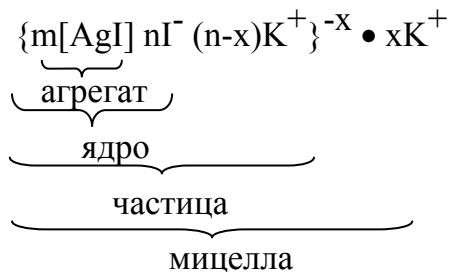
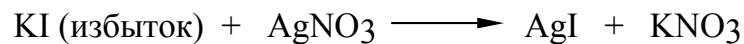
Методы диспергирования основаны на механическом дроблении и химическом диспергировании - пептизации. Пептизация - переход в коллоидный раствор свежеполученных осадков, образованных при коагуляции.

Методы конденсации. К этой группе методов относится получение золь прямой конденсацией, методом замены растворителя и путем химических реакций. Сущность метода замены растворителя заключается в том, что истинный раствор вещества добавляется к жидкости, смешивающейся с растворителем, но в которой само вещество мало растворимо и выделяется в виде высокодисперсной фазы. Химические методы конденсации основаны на переводе растворенных веществ в нерастворимое состояние при помощи различных химических реакций (восстановление, гидролиз, двойной обмен и др.) с последующей агрегацией и кристаллизацией нерастворимых частиц, образующих дисперсную фазу. Однако, независимо от метода получения относительно устойчивой коллоидной системы, необходимо присутствие в ней стабилизатора. Роль стабилизатора сводится к адсорбции его молекулы или ионов на

поверхности частиц дисперсной фазы и образованию на ней ионно-сольватного или молекулярного сольватированного слоя, препятствующего слипанию частиц.

Строение коллоидной частицы

Частицы дисперсной фазы в гидрозольях обладают сложной структурой, зависящей от условий получения золь и природы стабилизатора. Например, частицы гидрозоля йодистого серебра, которые получают приливанием раствора азотнокислого серебра к раствору KI (избыток KI - стабилизатор), имеют следующую структуру:



m - число молекул AgI;

n - число избыточных ионов I^- , прочно адсорбированных на поверхности агрегата (как правило $m > n$), называемых потенциалообразующими;

x - число ионов, входящих в диффузный слой;

$(n-x)$ - число противоионов K^+ в адсорбированном слое. Число таких ионов калия $(n-x)$ - меньше числа адсорбированных ионов йода (n), вследствие чего коллоидная частица имеет отрицательный заряд ($-x$).

Частица дисперсной фазы вместе с окружающим ее диффузным слоем называется мицеллой.

На основании экспериментального материала Ф. Панет и К. Фаянс сформулировали правило: на поверхности твердой фазы раствора предпочтительнее адсорбируются ионы способные достраивать кристаллическую решетку данного вещества или образующие с ионами кристаллической решетки труднорастворимые соединения.

Если получать золь йодистого серебра при некотором избытке AgNO_3 , то частицы золя йодистого серебра приобретают (в отличие от предыдущего случая) положительный заряд.

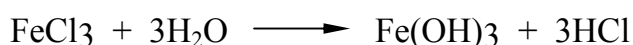
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 1. Получение коллоидных растворов различными методами

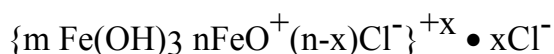
Выполнение работы

а) Получение коллоидного раствора канифоли методом замещения растворителя. 5 мл 2 % раствора канифоли по каплям приливают к 200 мл дистиллированной воды при энергичном взбалтывании. Полученный молочно-белый золь фильтруют. 50 мл фильтрата нагревают до 70-80⁰С и наблюдают коагулирующее действие повышенной температуры. Для сравнения результатов быстро приливают спиртовой раствор в воду. Если золь необходимо сохранить длительное время, спирт можно удалить диализом.

б) Получение золя гидрата окиси железа (III) методом гидролиза. Реакция гидролиза есть частный случай реакции двойного обмена. Золь гидрата окиси железа получается следующим образом: в конической колбе нагревают до кипения 85 мл дистиллированной воды. Не снимая колбы с сетки, удалив лишь пламя горелки, в кипящую воду приливают по каплям 15 мл 4 % раствора хлорного железа. После нескольких минут кипячения в результате гидролиза образуется золь гидроокиси железа красно-коричневого цвета (Fe(OH)₃):



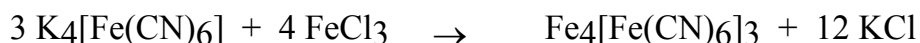
При охлаждении реакция идет в обратную сторону, поэтому полученный гидрозоль, если он подлежит длительному хранению, рекомендуется еще горячим подвергнуть диализу. Строение мицеллы полученного золя можно изобразить следующим образом:



Стабилизатор - продукт неполного гидролиза - хлорокись железа.

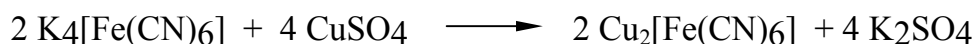


в) Получение золя берлинской лазури. Гидрозоль берлинской лазури Fe₄[Fe(CN)₆]₃ получают при смешивании растворов хлорного железа и железисто-синеродистого калия K₄[Fe(CN)₆]. Примерные соотношения количеств солей: 100 мл 0,1% K₄[Fe(CN)₆] и 2-3 мл 2% раствора FeCl₃. Образуется отрицательный золь берлинской лазури.



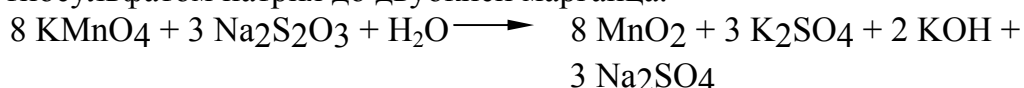
Если вливать $K_4[Fe(CN)_6]$ в избыток $FeCl_3$, то получаются малоустойчивые положительные золи берлинской лазури.

г) Получение гидрозоля железисто-синеродистой меди. К 100 мл 0,1 % раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ прибавляют при взбалтывании 8-10 мл 0,5 % раствора $CuSO_4$. Получается очень устойчивый красно-бурый золь.



д) Получение гидрозоля перекиси марганца. К 60 мл 0,3 % раствора $KMnO_4$ приливают 20 мл 1,5 % раствора H_2O_2 . Приливание ведется медленно при постоянном взбалтывании. Получается коричневый золь перекиси марганца, образовавшийся как результат восстановления части $KMnO_4$. На нерастворимой частице MnO_2 адсорбируются ионы MnO_4^- , определяющие потенциал, в диффузном слое K^+ . Золь заряжен отрицательно.

ж) Получение золя двуокиси марганца. Перманганат калия восстанавливается тиосульфатом натрия до двуокиси марганца.



Потенциалоопределяющие ионы MnO_4^- , противоионы K^+ . К 1 мл 1,5 % раствора $KMnO_4$ в пробирке добавляют 10 мл воды. По каплям из пипетки вводят 0,5 мл 1 % раствора тиосульфата натрия.

Метод пептизации

а) Получение золя берлинской лазури пептизацией на фильтре. В пробирку пипеткой вводят 1,5 мл насыщенного раствора ферроцианида калия и 0,5 мл 50 % раствора хлорида железа ($FeCl_3$). Полученный осадок переносят на фильтр, промывают водой, заливают на фильтре 2-3 мл 2 % раствора щавелевой кислоты и размешивают стеклянной палочкой. Осадок быстро пептизуется и из фильтра стекает интенсивно окрашенный золь берлинской лазури. Анион $C_2O_4^{2-}$ сильно адсорбируется на частицах осадка, сообщая им заряд и агрегативную устойчивость.

б) Получение золя $Fe(OH)_3$ методом пептизации. В 5 мл одномолярного раствора $FeCl_3$ в колбе на 250 мл добавляют 100 мл воды. Осаждают Fe^{3+} небольшим избытком раствора аммиака. Колбу заполняют водой доверху и дают осадку отстояться. Осадок многократно декантируют до исчезновения запаха NH_3 . Объем раствора доводят до 150 мл и добавляют пептизатор - 15-20 ка-

пель насыщенного раствора FeCl_3 . Нагревают раствор на водяной бане, взбалтывая. Если осадок остается, то добавляют еще несколько капель пептизатора, продолжая нагревание.

Работа 2. Определение порога коагуляции

Цель работы: определение порога коагуляции зольей различными электролитами.

Выполнение работы

а) Определение порога коагуляции золя гидроокиси железа. Для работы применяют двумольный раствор KCl , 0,05 молярный раствор K_2SO_4 , 0,005 молярный раствор $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В 12 чистых пробирок (по 4 пробирки для каждого электролита) наливают по 5 мл золя гидроокиси железа и указанное в таблице 16 количество миллилитров дистиллированной воды и раствора электролита, после чего содержимое каждой пробирки немедленно хорошо перемешивают и через 30 минут отмечают, в каких пробирках произошла явная коагуляция. (При помутнении поставить в таблице знак "+").

Таким образом, в каждой пробирке концентрация золя одинакова (1:1), а концентрация электролита в каждой следующей пробирке больше, чем в предыдущей, в два раза. Если ни в одной из пробирок коагуляции нет, то повторяют опыт, применяя в 2-5 раз более концентрированный раствор электролита.

Таблица 14

Грубое определение порога коагуляции.

№ пробирки	Золь гидроокиси железа, мл	Дистиллированная вода, мл	Раствор электролита мл	Коагуляция через 30 минут
1	5	4,5	0,5	
2	5	4,0	1,0	
3	5	3,0	2,0	
4	5	1,0	4,0	

Порог коагуляции вычисляют по формуле

$$C_{\text{пор}} = 100 C V \text{ (ммоль/л)}, \quad (74)$$

где C - молярная концентрация; V - наименьшее число миллилитров раствора электролита, достаточное для коагуляции золя.

Например, если коагуляция золя 0.05 М раствором K_2SO_4 произошла только в третьей и четвертой пробирках, то порог коагуляции равен миллимолярной концентрации K_2SO_4 в третьей пробирке, а именно,

$$C_{\text{пор}} = 100 \cdot 0.05 \cdot 2 = 10 \text{ ммоль/л золя}$$

Для получения более точных результатов повторяют определение, изменяя промежуточные количества электролита между теми, которые в первой серии вызывали и не вызывали коагуляцию золя (см. таблицу 15).

Таблица 15

Точное определение порога коагуляции.

Первая серия опытов	Вторая серия опытов			
Наименьший объем электролита, вызвавший коагуляцию, мл	Количество раствора электролита в пробирке, мл			
0,5	0,1	0,2	0,3	0,4
1,0	0,6	0,7	0,8	0,9
2,0	1,2	1,4	1,6	1,8
4,0	2,4	2,8	3,2	3,6

В каждую пробирку с золем 5 мл, помимо указанного количества электролита, приливает недостающее до 5 мл количество дистиллированной воды. Значение порога коагуляции записывают в таблицу 16.

б) Определение порога коагуляции золя берлинской лазури и золя двуокиси марганца. Определение порогов коагуляции изучаемых золь производят так же, как и для золя гидроокиси железа (работа № 2а).

В качестве электролитов используют 2 М р-р KCl, 0,02 М р-р MgCl₂ (BaCl₂) и 0,002 М р-р AlCl₃.

Таблица 16

Порог коагуляции золя с различными электролитами.

Электролит, молярная концентрация	Коагулирующий ион	Порог коагуляции
KCl, 2 М		
K ₂ SO ₄ , 0,05 М		
K ₃ [Fe (CN) ₆], 0,05 М		

Литература

1. Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии: В 2 томах. М., ГосНТИ, хим. литература, 1963, 1969.
2. Ярославцев А.Б. Основы физической химии. М.: Научный мир, 1998.
2. Киреев В.А. Курс физической химии, М.: Химия, 1978.
3. Воробьев Н.К. и др. Практикум по физической химии. М.: Химия, 1975.
4. Практикум по физической химии./ Под ред. проф. С.В. Горбачева. М.: Высшая школа, 1963.
5. Шаталов А.Я., Маршаков И.К. Практикум по физической химии. М.: Высшая школа, 1968.
6. Жук Н.П. Курс коррозии и защиты металлов. М: Металлургия, 1968.
7. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975.
8. Горликов В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии. М.: МГУ, 1993.
9. Ипполитов Е.Н., Артемов А.В., Батраков В.В. Физическая и коллоидная химия. М.: Академия, 2005.
10. Кругляков П.М., Хаскова Т.Н. Физическая и коллоидная химия. М.: Высшая школа, 2005.
11. Гольфман М.И. Практикум по физической химии. СПб.-М.-Краснодар: Лань, 2004.
12. М.А. Зиганшин, В.В. Горбачук. Курс лекций по физической и коллоидной химии для студентов геологического факультета. Казань: Издательский центр Казанского государственного университета им. В.И. Ульянова-Ленина. – 2007.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА	3
2. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	28
3. ТЕОРИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА Э.Д.С.	45
4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫХОДА МЕТАЛЛА ПО ТОКУ	55
5. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ, УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ	57